Kinetik und Mechanismus der Kupfer(II)/Thiosulfat-Reaktion und deren Wirkung auf angekoppelte Redoxsysteme

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des
DOKTORGRADES

vorgelegt von

Ronald Klose

Bamberg 1986

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538124_0015

KINETIK UND MECHANISMUS DER KUPFER(II)/THIOSULFAT-REAKTION UND DEREN WIRKUNG AUF ANGEKOPPELTE REDOXSYSTEME

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität-Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Ronald Klose
aus Bamberg

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 9.5.1986

Vorsitzender der Prüfungskommission: Prof. Dr. K. Brodersen
Erstberichterstatter: Priv. Doz. Dr. U. Nickel
Zweitberichterstatter: Prof. Dr. D. Breitinger

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1982 bis April 1986 am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg bei Herrn Professor Dr. W. Jaenicke und Priv. Doz. U. Nickel angefertigt.

Bei ihnen bedanke ich mich für die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen sowie für ihr stetes Interesse und für wertvolle Anregungen, die zum Zustandekommen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein Dank gilt auch allen Kollegen, insbesondere H. Gareis und M. Goez, die durch ihre Hilfsbereitschaft und durch zahlreiche Diskussionen mir die Arbeit sehr erleichtert haben.

Eine nicht unwesentliche Hilfe war auch die Unterstützung durch die feinmechanische Werkstatt des Instituts unter der Leitung von Herrn E. Wallner bei der Lösung zahlreicher apparativer Probleme, durch Frau E. Haase bei Routinemessungen, sowie durch Frau B. Ehlert, die einen Teil der in dieser Arbeit enthaltenen Zeichnungen anfertigte.

Inhaltsverzeichnis

I.	Einführung	1
I.1.	Einleitung und Problemstellung	1
I.2.	Zusammenfassung	6
II.	Die Kupfer/Thiosulfat-Reaktion	8
II.1.	Voruntersuchungen	8
II.2.	Bestimmung der Extinktionskoeffizienten	14
II.3.	Anfangsextinktion und deren Ionenstärkeabhängigkeit	18
II.4.	Bestimmung der Komplexbildungskonstanten	21
II.5.	Vorschlag möglicher Mechanismen	30
II.6.	Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten	43
II.7.	Simulation der Meßkurven	48
II.8.	Redoxpotentiale	51
II.9.	Vergleichbare Systeme	53
III.	Das Kupfer(II)/Thiosulfat/N,N,N',N'- Tetramethyl-p-phenylendiamin-System	58
III.1.	Voruntersuchungen	58
III.2.	Vorschlag möglicher Mechanismen	61
III.3.	pH-Abhängigkeit	62
III.4.	Variation der p-Phenylendiaminkonzentration	68
III.5.	Variation der Kupfer- und Thiosulfatkonzentration	71
III.6.	Zusammenfassung der Konstanten	74
III.7.	Simulation der Meßkurven	75
III.8.	Redoxpotentiale	78
III.9.	Die Reduktion von Semichinondiimin	79
III.10.	Der Gesamtmechanismus	82

IV. Das Eisen(III)/Kupfer(II)/Thiosulfat-System 84

IV.1. Voruntersuchungen 84
IV.2. Die Reaktion von Eisen(III) mit Thiosulfat 88
IV.3. Die Reaktion von Eisen(III) mit Thiosulfat in Anwesenheit von Kupfer 98

V. Experimentelles 103

V.1. Apparatives 103
a) Spektralphotometer für Routineuntersuchungen und langsame Reaktionen 103
b) Strömungsapparatur für schnelle Reaktionen 103
c) Detektionssystem 105
d) Schnelle Spektroskopie 107
V.2. Auswertemethoden 108
a) Indirekte optische Messung 108
b) Anfangsgeschwindigkeitsmethode 109
c) Rechenprogramme 110
V.3. Substanzen 110

VI. Anhang 112

VII. Literaturhinweise 117

I. Einführung

I.1. Einleitung und Problemstellung

Eine bemerkenswerte Eigenschaft von Kupfersalzen ist deren beschleunigende Wirkung auf zahlreiche Redoxreaktionen. In diesem Zusammenhang sei nur an das Oxidationsmittel Peroxodisulfat erinnert, das trotz seines hohen Standard-Redoxpotentials (E^0 = 2,01 V /1/) eine Vielzahl von Substanzen wie z.B. Thiosulfat, Hydrazin, Alkohole und organische Säuren nur relativ langsam oxidiert /2-10/. Um so überraschender ist der katalytische Einfluß von Kupfer(II) auf diese Redoxsysteme, obwohl das Standard-Redoxpotential von Cu^+/Cu^{2+} erheblich niedriger liegt (E^0 = 0,153 V /1/). Man darf jedoch nicht vergessen, daß Redoxpotentiale nach der Nernstschen Gleichung nicht nur von E^0 sondern auch von den aktuellen Konzentrationen abhängen, was bei entsprechenden Konzentrationsunterschieden zwischen oxidierter und reduzierter Form durchaus einen großen Einfluß auf die Höhe des Potentials haben kann. Darüberhinaus kann man aufgrund des Standard-Redoxpotentials, bei dem es sich um eine thermodynamische Größe handelt, nichts über die Reaktionsgeschwindigkeit aussagen.

Reges Interesse an der katalytischen Wirkung von Kupferverbindungen bestand in den letzten Jahren auch im biologischen Bereich. Kupferenzyme spielen als sogenannte Kupferoxidasen in der Atmungskette eine große Rolle und sind für die Oxidation der verschiedensten Substrate durch Sauerstoff zuständig /11-25/. Strukturuntersuchungen haben nun ergeben, daß ein Teil der beteiligten Kupferatome über Cystein an die Proteinkette gebunden ist. Die Aufgabe dieser "Kupferzentren" ist die Oxidation des Substrats, die Rückoxidation erfolgt intramolekular über andere Kupferatome, die ihrerseits aufgrund spezieller Bindungsverhältnisse mit Sauerstoff reagieren können.

Um ein Modellsystem für diese Proteine zu finden, haben einige

Arbeitskreise den Einfluß einer Reihe von Kupfer(II)-komplexen auf die Oxidation von Substanzen wie p-Phenylendiamin, Ascorbinsäure, Hydrochinon, usw. durch Sauerstoff untersucht /26-35/. Man darf jedoch nicht vergessen, daß bei den Kupferoxidasen meist das Zusammenspiel mehrerer Kupferatome im Proteinmolekül für die Elektronenübertragung verantwortlich ist, was mit Hilfe einer Modellsubstanz nur sehr schwer zu simulieren ist. Sinnvoller erscheint daher, die Wirkungsweise der speziell über Cystein gebundenen Kupferatome ohne Berücksichtigung des restlichen Proteinkörpers zu klären.

Unter diesem Aspekt wurden eine Vielzahl von Arbeiten angefertigt, die Modellsysteme für Kupferproteine behandeln /36-66/. Die Untersuchungen bezogen sich dabei meist auf Kupfer(II)-komplexe mit Thiolatliganden, wobei natürlich in vielen Fällen eine Reaktion störend in Erscheinung tritt, die im Protein nicht in gleicher Weise ablaufen wird: Thiole wie Cystein können von Kupfer(II) zu den entsprechenden Disulfiden oxidiert werden.

Ganz ähnliche Eigenschaften hinsichtlich der Reaktionsweise mit Kupfer besitzt das Thiosulfation. Gegenüber z.B. Aminosäuren mit Thiolgruppen hat es jedoch den Vorteil, daß der erste pK-Wert für Thiosulfat sehr niedrig liegt (pK = 1,72 /67/), man braucht daher in einem großen pH-Bereich keine komplizierten Protonierungsreaktionen zu berücksichtigen. Es ist also zu erwarten, daß es sich bei Kupfer(II) und Thiosulfat um ein relativ einfaches System handelt, wenngleich hierüber nur wenige Arbeiten existieren /68-72/. Obwohl schon G. Vortmann /73/ einen Reaktionsverlauf entsprechend Gleichung (1) vorschlägt, konnte der Mechanismus der Reaktion bisher noch nicht geklärt werden.

$$2\ CuSO_4 + 3\ Na_2S_2O_3 \longrightarrow Cu_2S_2O_3 + Na_2S_4O_6 + 2\ Na_2SO_4 \qquad (1)$$

Auf den ersten Blick mag das System Kupfer/Thiosulfat wenig geeignet erscheinen, um Aufschlüsse über die Reaktionsweise von Kupferenzymen zu erhalten, vor allem wenn man bedenkt, daß die Zersetzung eventuell gebildeter Kupfer(II)-thiosulfatkomplexe nach Gleichung (1) relativ

schnell abläuft. Es existiert jedoch ein "Modellsubstrat", das von Kupfer(II)-ionen erst nach Zugabe von Natriumthiosulfat sehr schnell aufoxidiert wird. Dabei handelt es sich um die Substanz N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin (kurz: PPD) und dessen Oxidationsprodukt Semichinondiimin (kurz: SQDI), welches nach Gleichung (2) entsteht:

$$\text{PPD} + \text{Cu(II)} \xrightarrow{[S_2O_3^{2-}]} \text{SQDI} + \text{Cu(I)} \qquad (2)$$

Da die Oxidation von Thiosulfat nach Gleichung (1) erheblich langsamer abläuft und somit bei (2) nicht berücksichtigt werden braucht, kann man also durchaus Parallelen zu den entsprechenden Oxidationen von PPD durch Kupferenzyme ziehen /74-77/.

Neben dem Modellcharakter im biochemischen Bereich, kann das Kupfer/Thiosulfat-System darüberhinaus zur Klärung der katalytischen Wirkung von Kupferionen auf die Thiosulfatoxidation herangezogen werden, wobei neben dem schon angesprochenen Peroxodisulfat /78-80/ auch Oxidationsmittel wie Sauerstoff /81-84/, Eisen(III) bzw. Hexacyanoferrat(III) /85-92/, Dichromat /93-94/, Wasserstoffperoxid /95-96/ und Tetranitromethan /97/ Anwendung finden können. Besonders die Oxidation mit Eisen(III) war viele Jahre wiederholt Gegenstand von Untersuchungen /98-105/, die Resultate waren jedoch zum Teil widersprüchlich. Da schon die Auswertung der unkatalysierten Reaktion zu unbefriedigenden Ergebnissen führte, wurde auf eine Deutung der Beschleunigung durch Kupferionen meist verzichtet /81/. Dennoch sollte es möglich sein, mit Hilfe genauer Kenntnisse der Oxidation von Thiosulfat durch Kupfer(II) bzw. Eisen(III) (welches hier stellvertretend für weitere Oxidationsmittel stehen soll), einen Gesamtmechanismus für die katalytische Thiosulfatoxidation aufzustellen.

Bemerkenswert erscheinen die hier angesprochenen Reaktionen auch in Hinblick auf die Standard-Redoxpotentiale, wie aus Abb. 1 ersichtlich wird. Das Redoxpaar Cu^+/Cu^{2+} besitzt ein ziemlich niedriges E^O und man

sollte erwarten, daß im Saueren weder PPD noch Thiosulfat durch Kupfer(II) nennenswert oxidiert werden können. Eisen(III) wiederum hat bei niedrigen pH-Werten ein relativ hohes Standard-Redoxpotential, oxidiert Thiosulfat jedoch erheblich langsamer als Kupfer(II). Da dies den zu Beginn dieses Kapitels angesprochenen Verhältnissen bei Peroxodisulfat als Oxidationsmittel entspricht, wäre es also denkbar, daß der katalytische Einfluß von Kupferionen auf die Thiosulfatoxidation durch Eisen(III) und anderen Oxidationsmitteln mit der schnelleren $S_2O_3^{2-}$-

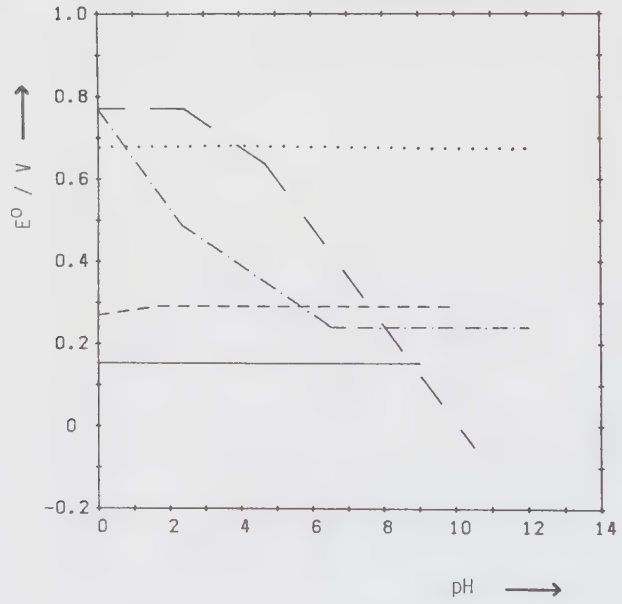


Abb. 1 pH-Abhängigkeit der Standard-Redoxpotentiale für: Cu^+/Cu^{2+} (————) /1/, Fe^{2+}/Fe^{3+}(—— ——) /1/ (Hydrolyse von Kupfer(II) und Eisen(III) nicht berücksichtigt!), $S_2O_3^{2-}/S_4O_6^{2-}$ (– – – – –) /1/, PPD/SQDI (·—·—·—·) /106/, SQDI/QDI (·····) /106/, (PPD = N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin, SQDI = Semichinondiimin, QDI = Chinondiimin)

Oxidation durch Kupfer(II) erklärt werden kann. Das entstehende Kupfer(I) muß natürlich dann vom eigentlichen Oxidationsmittel wieder zum Kupfer(II) zurückoxidiert werden.

Ziel dieser Arbeit war es daher, nach Klärung des Mechanismus der Reaktion zwischen Kupfer(II)-ionen und Natriumthiosulfat, die Oxidationswirkung dieses Systems auf N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin zu untersuchen. Darüberhinaus sollten Messungen mit Eisen(III)-sulfat und Natriumthiosulfat durchgeführt werden, um feststellen zu können, ob die nach Kupfer(II)-zugabe meßbare katalytische Beschleunigung mit Hilfe des Kupfer/Thiosulfat-Mechanismus erklärt werden kann.

Als Meßmethoden kamen hauptsächlich eine Strömungsapparatur mit optischer Detektion für schnelle Reaktionen zum Einsatz, sowie ein Spektralphotometer für Routineuntersuchungen und langsamere Reaktionen. ESR-Messungen, die sich im Fall des paramagnetischen Cu^{2+}-Ions anbieten und aus diesem Grund für das System Kupfer(II)/Thiosulfat probehalber von W. Harrer durchgeführt wurden, ergaben Spektren ohne Linienstruktur und hatten somit eine nur geringe Aussagekraft. Grund hierfür dürfte der schnelle Elektronenaustausch zwischen Thiosulfatligand und Metallatom der entstehenden Charge-Transfer-Komplexe sein (siehe Kapitel II.2., S. 17), der zu einer starken ESR-Linienverbreiterung führt /107/.

Wenig hilfreich war auch die Aufnahme von zyklischen Voltamogrammen, die mit Unterstützung von C. Rüssel angefertigt wurden (siehe Anhang). Da es schon vor der Messung zu einer Belegung der Elektrode zu kommen scheint (siehe auch /108/) und da die im Anhang abgebildete Messung und alle folgenden in keiner Weise reproduzierbar waren, wurde auch hier auf eine Auswertung verzichtet.

I.2. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das System Kupfer(II)/Thiosulfat als Modellsystem für das Reaktionsverhalten der Kupferenzyme und in Hinblick auf die Kupferkatalyse bei der Thiosulfatoxidation untersucht. Einen Einblick in die Reaktionsweise von Kupfer(II)-perchlorat mit Natriumthiosulfat ermöglichte eine intensive Absorptionsbande bei 350 nm, die den Spezies $Cu^{II}(S_2O_3)$ (ε = 3300 cm^{-1} M^{-1}) und $Cu^{II}(S_2O_3)_2^{2-}$ (ε = 6400 cm^{-1} M^{-1}) zuzuordnen ist. Durch Vergleich mit der Literatur konnte gezeigt werden, daß diese Bande von einem Charge-Transfer-Übergang $S(\pi) \rightarrow Cu(d_{x^2-y^2})$ herrührt. Eine Bestimmung der Komplexbildungskonstanten ergab für den einfach koordinierten Kupfer(II)-thiosulfatkomplex 2800 M^{-1} und den zweifach koordinierten 460 M^{-1} (für Ionenstärke $I \rightarrow 0$). Die kinetische Untersuchung der Thiosulfatoxidation zu Tetrathionat hatte zum Ergebnis, daß ein $Cu^{II}(S_2O_3)$ irreversibel mit einem $Cu^{II}(S_2O_3)_2^{2-}$ reagiert ($k = 2{,}2 \cdot 10^4$ M^{-1} sec^{-1}), wobei die beiden Kupfer(II)-komplexe einen über zwei Thiosulfatliganden verbrückten Übergangszustand ausbilden. Dieser Reaktionsweg führt über die Dimerisierung der beiden Brückenthiosulfatliganden direkt zum Tetrathionat.

Die Oxidation von N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin durch Kupfer(II)-perchlorat unter Zugabe von Natriumthiosulfat ergab einen Angriff von $Cu^{II}(S_2O_3)$ auf das unprotonierte p-Phenylendiamin ($k = 4{,}9 \cdot 10^7$ M^{-1} sec^{-1}). Dabei zeigte sich, daß hier eine reversible Reaktion vorliegt, es stellt sich also ein Gleichgewicht ein (Gleichgewichtskonstante $K = 2{,}0 \cdot 10^4$ für I = 0,1 M).

Zur Deutung der Reaktion von Eisen(III)-sulfat mit Natriumthiosulfat, die sehr langsam beginnt und nach dieser Anfangsphase (Induktionsperiode) eine Beschleunigung erfährt, mußten zwei parallel ablaufende Mechanismen herangezogen werden. Zu Beginn können nur Eisen(III)-spezies wie $Fe^{3+}(aq)$ oder $Fe^{III}(OH)^{2+}$ als Oxidationsmittel fungieren, wobei in einem langsamen Schritt Thiosulfat in das Thiosulfatradikal

umgewandelt wird (gleichbedeutend wäre der Zerfall von $Fe^{III}(S_2O_3)^+$). Dessen Dimerisierung zum Tetrathionat führt zu einem erheblich schnelleren Angriff von sich bildendem $Fe^{III}(S_4O_6)^+$, was eine fortwährende Reaktionsbeschleunigung zur Folge hat. Nach Abschätzung der Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten für die Thiosulfatoxidation durch Eisen(III) konnte nun durch rechnergestützte Simulation gezeigt werden, daß der katalytische Einfluß von Kupferionen auf diese Reaktion mit Hilfe des Kupfer/Thiosulfatmechanismus erklärt werden kann, wobei der entstehende Kupfer(I)-thiosulfatkomplex durch Eisen(III) sehr schnell zu Kupfer(II) rückoxidiert wird.

II. Die Kupfer/Thiosulfat-Reaktion

II.1. Voruntersuchungen

a) Zeitaufgelöste Spektren

Der Vorteil der schnellen Spektroskopie (siehe Kapitel V.1.d)) liegt in der Möglichkeit, auch während schneller Reaktionen Spektren aufnehmen zu können. Da bei dieser Methode die Messung eines Lichtabsorp-

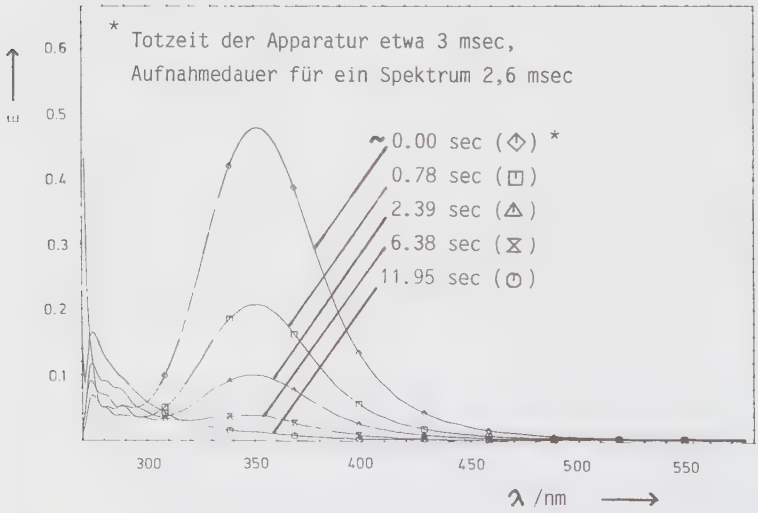


Abb. 2 Zeitabhängige Spektren der Reaktion von Cu_2SO_4 mit $Na_2S_2O_3$; Konzentrationen unmittelbar nach dem Mischen: $5 \cdot 10^{-4}$ M Cu^{2+}, $2 \cdot 10^{-3}$ M $S_2O_3^{2-}$, $1 \cdot 10^{-3}$ M $HClO_4$ (d = 0,33 cm, T = 25°C). Zu beachten: Diese Messung wurde im Gegensatz zu allen folgenden an einer speziell dafür geeigneten Strömungsapparatur durchgeführt, daher auch die geringere Schichtdicke (vergleiche auch Kapitel V.1.d))

tionsspektrums im Bereich von 270 nm bis 580 nm nur ca. 2.6 ms dauert, kann man auch intermediär gebildete Produkte erfassen.

Aus Abb. 2 wird deutlich, daß bei der Reaktion von Kupfer(II)-sulfat mit Natriumthiosulfat sofort nach dem Mischen eine Bande bei 350 nm entsteht, welche bei den gewählten Konzentrationen der Edukte innerhalb ca. 12 sec wieder verschwindet. Da in diesem Bereich weder eines der Edukte noch eines der Produkte eine nennenswerte Extinktion zeigt (siehe Anhang), kann es sich hier nur um ein instabiles Zwischenprodukt handeln. Aus diesem Grund wurden alle Messungen dieses Kapitels bei 350 nm durchgeführt.

b) Indirekte optische Messung

Wie in Kapitel V.2.a) ausführlich dargestellt wird, läßt sich durch Zumischen von N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin (PPD) zu einer Kupfer/Thiosulfat-Reaktionslösung die verbliebene Kupfer(II)-menge abschätzen. Je nach zeitlicher Verzögerung, mit der das PPD zu der schon reagierenden Kupfer/Thiosulfatlösung gegeben wird, nimmt die Maximalextinktion des sehr schnell durch Oxidation von PPD entstehenden Semichinondiimins (SQDI) entsprechend der geringeren Cu^{2+}-Menge ab (eine eingehende Untersuchung dieser Reaktion findet sich in Kapitel III).

In Abb. 3 wird das Ergebnis dieser indirekten optischen Messung dem Extinktionsverlauf bei 350 nm der entsprechenden direkten Messung gegenübergestellt. Man sieht, daß die SQDI-Extinktion, welche dem verbleibenden Cu^{2+} annähernd proportional sein sollte, in ähnlicher Weise wie die Extinktion der postulierten Zwischenverbindung abnimmt.

Da weder durch J_2 erzeugtes $S_4O_6^{2-}$ (siehe Anhang) noch reines Kupfer(II)-sulfat bzw. Kupfer(II)-perchlorat (siehe Kapitel III.1.) eine entsprechend starke Oxidationswirkung auf PPD zeigen, kann es sich bei der Zwischenverbindung nur um einen Kupfer(II)-komplex mit Thiosulfat handeln.

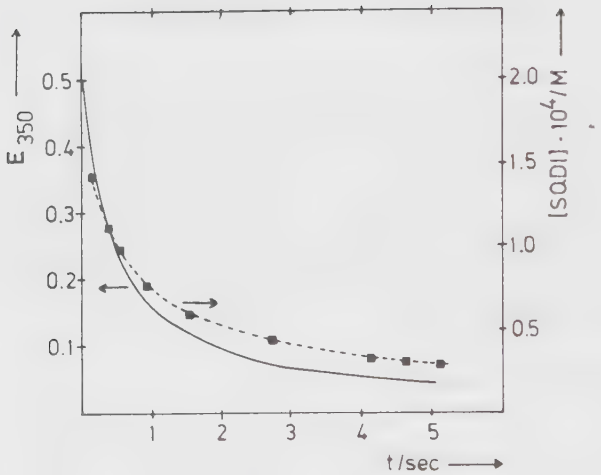


Abb. 3 Zeitliche Abnahme der Extinktion bei 350 nm (———) einer Lösung aus $5 \cdot 10^{-4}$M $CuSO_4$ und $2 \cdot 10^{-3}$M $Na_2S_2O_3$ (T = 25°C, d= 0,33 cm), sowie Messung der maximalen Semichinondiiminkonzentration (-■--■-), berechnet aus der Absorption bei 610 nm nach Zugabe von $2 \cdot 10^{-3}$ M p-Phenylendiamin zu der entsprechenden Lösung wie oben, welche vorher schon unterschiedliche Zeiten abreagieren konnte (T = 25°C)

c) Bestimmung der Endprodukte

Nach Ablauf der Reaktion gemäß Gleichung (3) sollten die Produkte in Form von Cu^+ bzw. Kupfer(I)-komplexen und Tetrathionationen in Lösung vorliegen.

$$2Cu^{2+} + 2S_2O_3^{2-} \longrightarrow 2Cu^+ + S_4O_6^{2-} \qquad (3)$$

Zur photometrischen Bestimmung von Kupfer(I)-ionen bietet sich die

Komplexierung mit Neocuproin-hydrochlorid an /109,110/. Es handelt sich hierbei um die Verbindung 2,9-Dimethyl-1,10-phenantrolinhydrochlorid, welche nur mit Cu^+ einen 1:1-Komplex eingeht, der neben einer sehr hohen Komplexbildungskonstanten eine starke Extinktion bei 456 nm aufweist. In Abb. 4 sind die Extinktionen verschiedener Kupfer/Thiosulfat-Mischungen dargestellt, die ca. eine halbe Stunde nach dem Vermischen mit Neocuproin umgesetzt wurden. Als Blindversuch wurde Kupfer(II)-sulfat mit einem Überschuß an Hydroxylamin versetzt und es zeigt sich, daß Thiosulfat in gleicher Weise wie Hydroxylamin in der Lage ist, Kupfer(II) nahezu vollständig zu reduzieren.

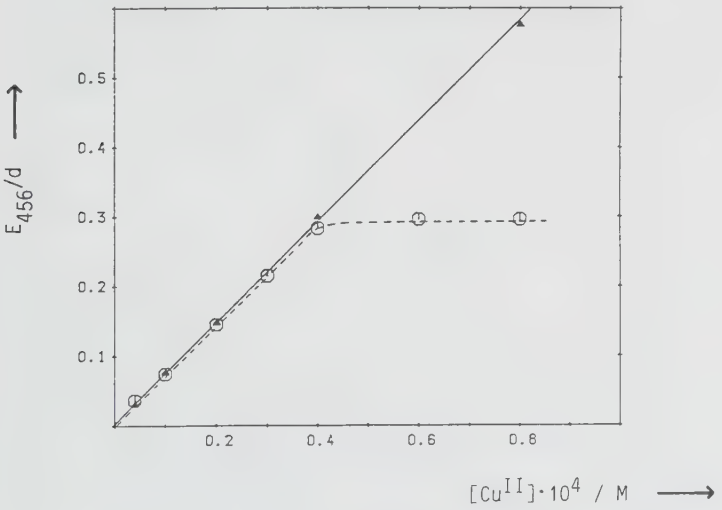


Abb. 4 Bestimmung von Cu^+ mit Neocuproin nach vollständiger oder nur teilweiser Reduktion von Cu^{2+} mit $4\cdot10^{-5}$ M $Na_2S_2O_3$ (Ⓣ) bzw. mit Überschuß (10^{-2} M) an Hydroxylamin (▲) bei 456 nm (T = 25°C)

Zum Nachweis des gebildeten Tetrathionats neben Thiosulfat kann man die photometrische Bestimmung als Eisen(III)-thiocyanatkomplex nach Y. M. Nor anwenden, welcher nach folgenden Reaktionen entsteht /111/:

$$S_4O_6^{2-} + CN^- + H_2O \longrightarrow S_2O_3^{2-} + H_2SO_4 + SCN^- \quad (4)$$

$$S_2O_3^{2-} + CN^- \xrightarrow{[Cu^{2+}]} SO_3^{2-} + SCN^- \quad (5)$$

$$Fe^{3+} + SCN^- \longrightarrow Fe(SCN)^{2+} \quad (6)$$

Um in einer Lösung, welche genügend Zeit hatte, nach Gleichung (3) vollständig abzureagieren, das Verhältnis von $S_2O_3^{2-}$ zu $S_4O_6^{2-}$ bestimmen zu können, muß man also zwei Meßreihen machen.

Zunächst wurde die Bestimmung von $S_4O_6^{2-}$ ohne Cu^{2+}-Zugabe durchgeführt, wobei schon vorhandenes Cu^+ in der Reaktionslösung sich nicht störend

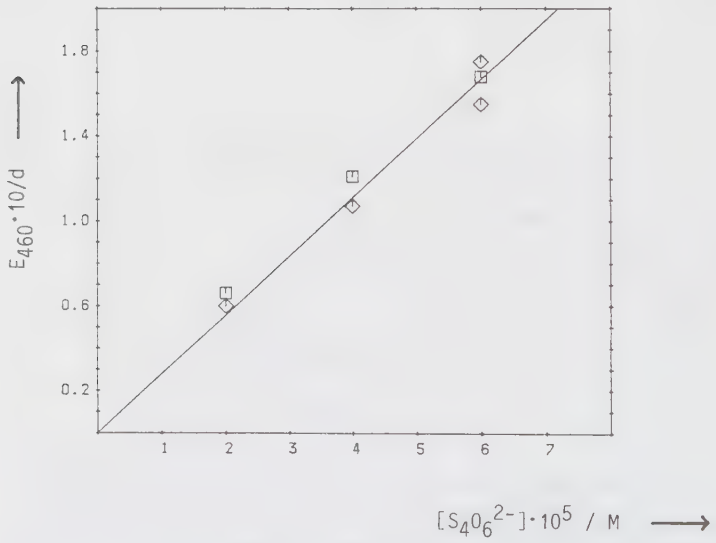


Abb. 5 Bestimmung von $S_4O_6^{2-}$, welches nach Reaktion verschiedener Thiosulfatkonzentrationen mit $1{,}2\cdot 10^{-4}$M $Cu(ClO_4)_2$ (□) bzw. verschiedener $Cu(ClO_4)_2$-Konzentrationen mit $1{,}2\cdot 10^{-4}$M $Na_2S_2O_3$ (◇) entsteht und nach Reaktion mit $4\cdot 10^{-3}$M KCN zu SCN^- als $Fe(SCN)^{2+}$ bei 460 nm nachgewiesen wurde ($[Fe(NO_3)_3] = 10^{-2}$M, T = 25°C)

bemerkbar machte. In Abb. 5 findet man eine Auftragung dieser Meßwerte, wobei die eingezeichnete Gerade mit dem aus der Literatur /111/ ermittelten Extinktionskoeffizienten von 2780 $cm^{-1} \cdot M^{-1}$ bei 460 nm und der erwarteten $Fe(SCN)^{2+}$-Menge bei vollständiger Reduktion nach Gleichung (4) berechnet wurde.

Thiosulfat läßt sich nur zusammen mit Tetrathionat bestimmen, wobei nach Gleichung (5) die Zugabe von Kupfer(II)-ionen notwendig ist. Da pro Tetrathionation zwei Thiocyanationen entstehen, sollte man erwarten, daß die gebildete Eisen(III)-rhodanidmenge gleich der ürsprünglich eingewogenen Thiosulfatmenge ist. In Abb. 6 wurde nun wieder wie in Abb. 5 die theoretisch berechnete Gerade zusammen mit den tatsächlich gemessenen $Fe(SCN)^{2+}$-Extinktionen gegen die Thiosulfatgesamtmenge aufgetragen.

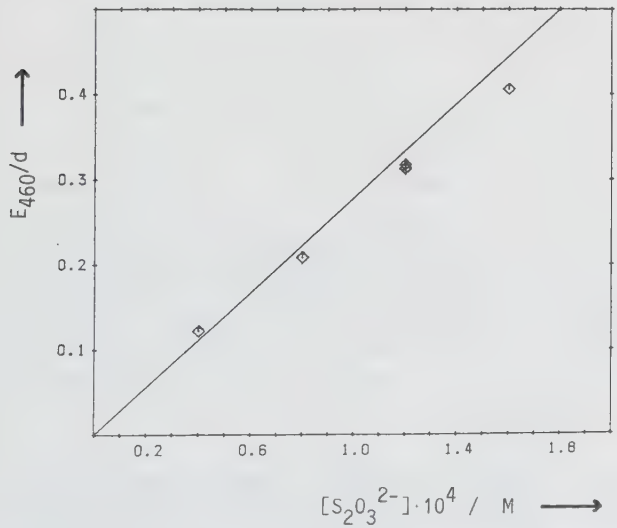


Abb. 6 Bestimmung der Gesamtmenge an Thiosulfat durch Umsetzung mit CN^- unter Cu^{2+}-Katalyse als $Fe(SCN)^{2+}$ bei 460 nm, wobei nach Gleichung (4) und (5) pro Thiosulfation ein SCN^- und pro Tetrathionation zwei SCN^- entstehen ($[Cu^{II}] = 2{,}64 \cdot 10^{-3}$ M, $[Fe^{III}] = 1 \cdot 10^{-2}$ M, T = 25°C)

Die Voruntersuchungen zeigen also recht deutlich, daß innerhalb der Meßgenauigkeit der angewandten Bestimmungsmethode eine nahezu vollständige Reduktion der Kupfer(II)-ionen durch Thiosulfat stattfindet, wobei sich eine der Kupferkonzentration äquivalente Tetrathionatmenge bildet.

II.2. Bestimmung der Extinktionskoeffizienten

Die Konzentration einer Komplexverbindung, welche über ein Gleichgewicht aus einem Metallion mit dem entsprechenden Liganden gebildet wird, läßt sich bei kleinen Komplexbildungskonstanten oft nur dann hinreichend genau bestimmen, wenn einer der beteiligten Partner im Überschuß eingesetzt wird. Bei dem hier betrachteten System Kupfer(II)/-Thiosulfat hat sich der sofort nach dem Mischen erwartete $Cu^{II}(S_2O_3)$-Komplex auch bei einem nahezu 700fachen Überschuß an Cu^{2+} noch nicht maximal gebildet. Wohlgemerkt, dies bezieht sich nicht auf die Gleichgewichtseinstellung die aufgrund der Kurvenform (vgl. Abschnitt II.1., Abb. 3) als sehr schnell angesehen werden kann (die Komplexbildung ist innerhalb der Totzeit der Meßapparatur von ca. 5 ms abgeschlossen, wie sich durch Messungen bei kurzen Zeiten zeigen ließ). Vielmehr steigt auch bei weiterer Erhöhung des Kupferionenüberschusses noch immer die Anfangsextinktion E_0 (= Extinktion sofort nach dem Mischen). Man kann also nicht davon ausgehen, daß zur Zeit t=0 die gesamte Thiosulfatmenge im Komplex gebunden vorliegt (die Weiterreaktion ist im Vergleich zur Gleichgewichtseinstellung relativ langsam, für E_0 ist daher die gesamte $S_2O_3^{2-}$-Menge ausschlaggebend).

Um dennoch zu einem halbwegs brauchbaren Extinktionskoeffizienten zu gelangen, der nach der Formel $\varepsilon = E/(c \cdot d)$ berechnet wird (Schichtdicke d = 0,427 cm), wurde in Abb. 7 $\lg(E_0)$ gegen den Kehrwert der Kupfergesamtkonzentration aufgetragen. Geht dieser Kehrwert gegen Null, so sollte man auch bei kleinen Komplexbildungskonstanten erwarten, daß der so ermittelte Grenzwert für E_0 der gesamten Thiosulfatmenge entspricht. Die nichtlogarithmische Auftragung ist hier unvorteilhaft, da die Kurve

in diesem Fall stark gekrümmt wäre, der Achsenabschnitt könnte nur sehr ungenau bestimmt werden.

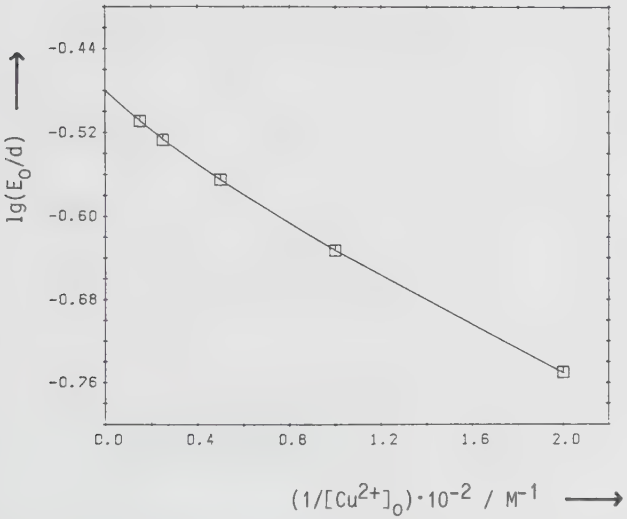


Abb. 7 Zur Bestimmung des Extinktionskoeffizienten bei hohen Cu^{II}-Überschüssen: Abhängigkeit der Anfangsextinktion E_0 bei 350 nm vom Kehrwert der Kupferkonzentration zur Zeit t=0 ($[S_2O_3^{2-}]_0$ = $1 \cdot 10^{-4}$ M, $[HClO_4]$ = $1 \cdot 10^{-3}$ M, I = 0,2 M, eingestellt mit $NaClO_4$, T = 25°C)

Aus Abb. 7 ergibt sich für ε der Wert 3300 $cm^{-1} \cdot M^{-1}$ und aus Abb. 8, wo die gleiche Prozedur für Thiosulfatüberschuß angewandt wurde, überraschenderweise ein Wert von ca. 6400 $cm^{-1} \cdot M^{-1}$. Die Absorption bei 350 nm scheint also nicht ausschließlich von der Verbindung $Cu^{II}(S_2O_3)$ herzurühren, es ist daher anzunehmen, daß bei Kupferüberschuß der einfach koordinierte Komplex (ε_1 = 3300 $cm^{-1} \cdot M^{-1}$) und bei Thiosulfatüberschuß $Cu^{II}(S_2O_3)_2^{2-}$ (ε_2 = 6400 $cm^{-1} \cdot M^{-1}$) bzw. eine höher koordi-

nierte Kupferverbindung entsteht (alle Extinktionskoeffizienten bei 350 nm).

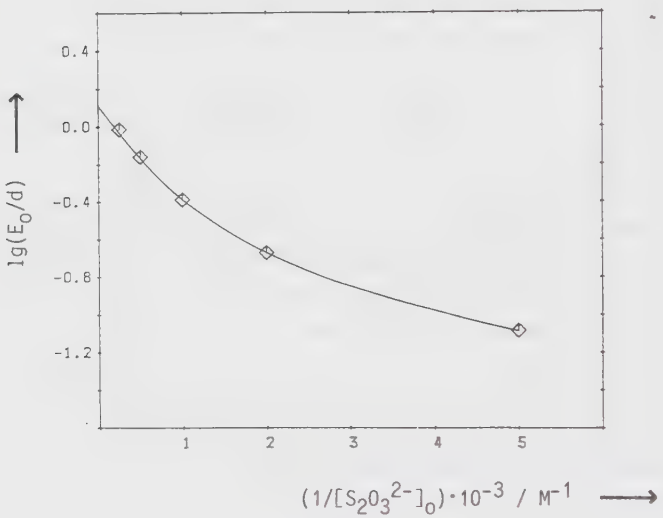


Abb. 8 Zur Bestimmung des Extinktionskoeffizienten bei hohen Thiosulfatüberschüssen: Abhängigkeit der Anfangsextinktion E_0 bei 350 nm vom Kehrwert der Thiosulfatkonzentration zur Zeit t = 0 ($[Cu^{2+}]_0 = 2 \cdot 10^{-4}$ M, $[HClO_4] = 1 \cdot 10^{-3}$ M, d = 1 cm, I = 0,026 M, T = 25°C)

Zur Deutung der Absorptionen bei 350 nm sowie der zugehörigen Extinktionskoeffizienten erweist sich eine Arbeit von A. R. Amundsen als außerordentlich hilfreich /54/. Die Autoren untersuchten quadratisch planare Kupfer(II)-komplexe mit Thioether-Chelatliganden, um Aufschlüsse über die Bindungsverhältnisse in Kupferenzymen zu erhalten. In Abb. 9 und 10 sind die Absorptionsspektren zweier solcher Kupferkomplexe dargestellt und es zeigt sich, daß eine intensive Absorption um

325 nm auftritt. Amundsen ordnet diese Bande einem $R_2S(\pi) \rightarrow Cu(d_{x^2-y^2})$ Charge-Transfer-Übergang zu, welcher natürlich bei Kupfer(II)-thiosulfatkomplexen in gleicher Weise auftreten sollte.

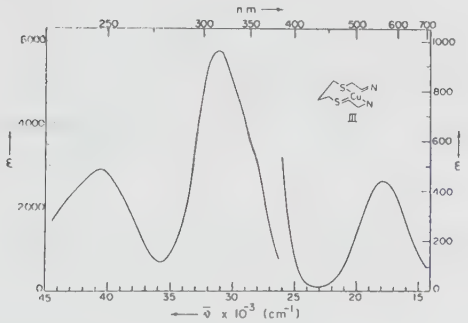


Abb. 9 Spektrum des Kupfer(II)-komplex III in Wasser (Messungen von A. R. Amundsen /54/)

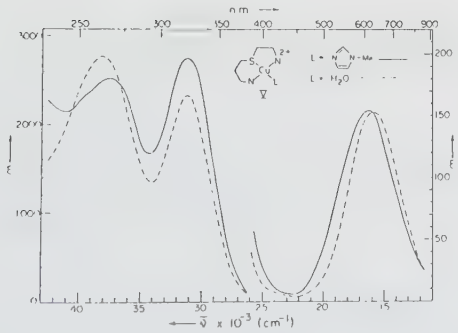


Abb. 10 Spektrum des Kupfer(II)-komplex V in Wasser mit verschiedenen Liganden L (Messungen von A. R. Amundsen /54/)

Ein Vergleich der bisherigen Ergebnisse mit den Daten aus Abb. 9 und 10 ergibt eine recht gute Übereinstimmung sowohl hinsichtlich der Bandenlage als auch der Extinktionskoeffizienten. Man kann also erwarten, daß bei den untersuchten Kupfer(II)-thiosulfatkomplexen ebenfalls eine quadratisch planare Struktur zugrunde liegt (bzw. verzerrt oktaedrisch wegen Jahn-Teller-Effekt). Wird statt der Thioetherliganden ein Thiolatligand wie Cystein verwendet, so tritt eine Rotverschiebung auf, die Absorption erfolgt bei 360 nm (ε = 3300 cm^{-1} M^{-1}) /23/. Dies deckt sich in hervorragender Weise mit den bei Thiosulfat gemachten Beobachtungen.

Darüberhinaus kann eine tetraedrische Geometrie ausgeschlossen werden, da hier die Charge-Transfer-Bande sehr stark rotverschoben ist. In Kupferproteinen wie Azurin, Plastocyanin oder Stellacyanin, in denen nur ein tetraedrisch koordiniertes Kupferatom auftritt, erfolgt der $S(\pi) \rightarrow Cu(d_{x^2-y^2})$-Übergang um 600 nm (Thiolatligand = Cystein) /23, 54/. Amundsen konnte bei vergleichbaren Komplexen ein ähnliches Verhalten feststellen. Ein tetraedrischer Kupfer(II)-komplex mit cis,cis-1,3,5-Tris(methylthio)cyclohexan als Ligand ergab eine Absorption bei 430 nm.

II.3. Anfangsextinktionen und deren Ionenstärkeabhängigkeit

Wie schon im letzten Kapitel angedeutet wurde, ergibt sich bei Thiosulfatüberschuß immer eine höhere Anfangsextinktion E_0 als bei entsprechendem Kupferüberschuß. In Abb. 11 wurde dieses Phänomen grafisch dargestellt.

Eine weitere auffällige Eigenschaft der Reaktion liegt in der Ionenstärkeabhängigkeit von E_0. In Abb. 12 und 13 wurden die E_0-Werte bei Kupfer- und Thiosulfatvariation für verschiedene Ionenstärken aufgetragen. Es muß an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß nahezu alle möglichen Kombinationen der Konzentrationen $2 \cdot 10^{-4}$ M, $5 \cdot 10^{-4}$ M,

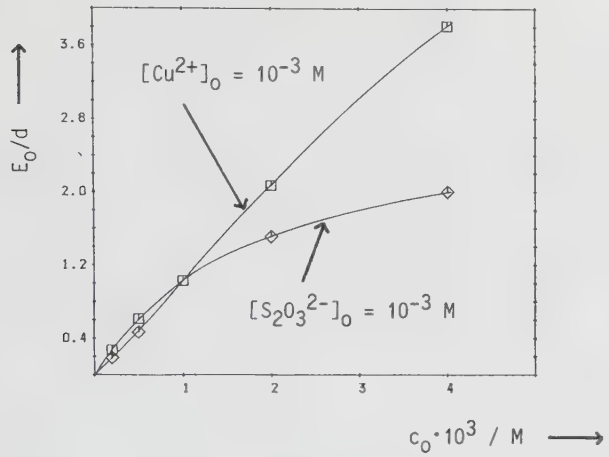


Abb. 11 E_o bei 350 nm für verschiedene Anfangskonzentrationen c_o von $S_2O_3^{2-}$ (⊡) bzw. $Cu(ClO_4)_2$ (◇) in 10^{-3} M $HClO_4$ (I = 0,1 M, T = 25°C)

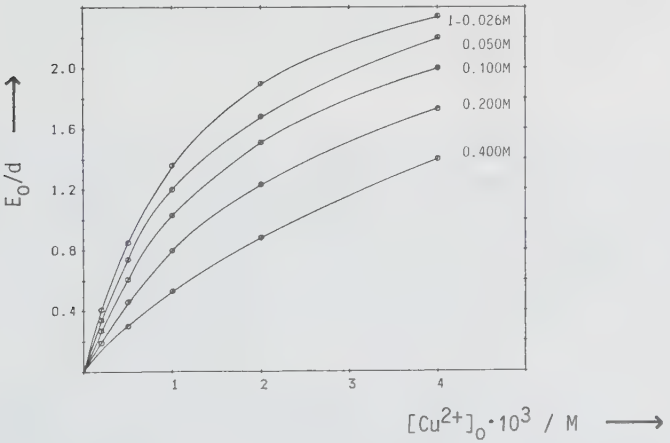


Abb. 12 E_o bei 350 nm für verschiedene $Cu(ClO_4)_2$-Anfangskonzentrationen und verschiedene mit $NaClO_4$ eingestellte Ionenstärken in 10^{-3} M $HClO_4$ ($[S_2O_3^{2-}]_o = 10^{-3}$ M, T = 25°C)

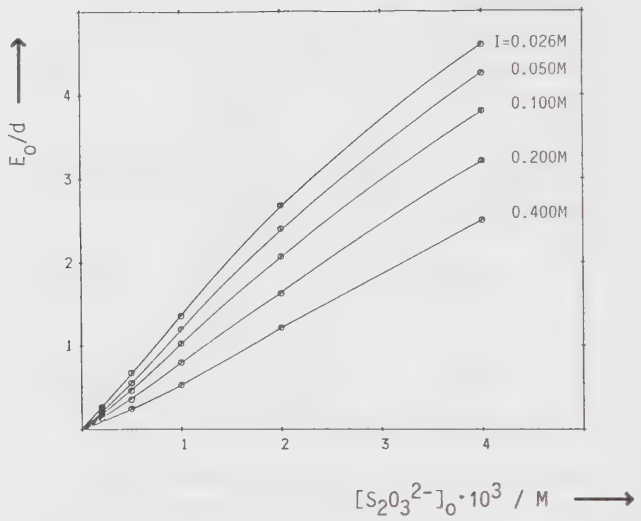


Abb. 13 Anfangsextinktion E_o bei 350 nm für verschiedene Thiosulfatanfangskonzentrationen und verschiedene mit $NaClO_4$ eingestellte Ionenstärken in 10^{-3} M $HClO_4$ ($[Cu^{2+}]_o = 10^{-3}$ M, T = 25°C)

$1 \cdot 10^{-3}$ M, $2 \cdot 10^{-3}$ M und $4 \cdot 10^{-3}$ M für die Kupfer- bzw. Thiosulfatanfangskonzentration bei den Ionenstärken 0,026 M, 0,05 M, 0,1 M, 0,2 M und 0,4 M gemessen wurden (auf eine Messung wurde nur dann verzichtet, wenn die Anfangsextinktion entweder zu klein oder zu groß war, um eine vernünftige Auswertung durchführen zu können). Eine Auftragung dieser Werte würde eine Reihe weiterer Kurven ähnlich jener in Abb. 12 und 13 ergeben.

Als Ergebnis dieser Auftragungen ist festzuhalten, daß die Anfangsextinktion E_o mit zunehmender Ionenstärke kleiner wird. Da E_o von den Komplexbildungskonstanten der postulierten Kupfer(II)-thiosulfatverbindungen abhängen sollte, wird sich im weiteren zeigen, ob auch hier eine Abnahme beobachtbar ist.

II.4. Bestimmung der Komplexbildungskonstanten

Aufgrund der bisherigen Ergebnisse liegt die Vermutung nahe, daß bei 350 nm sowohl $Cu^{II}(S_2O_3)$ als auch $Cu^{II}(S_2O_3)_2^{2-}$ absorbiert. Es wurde nun zur weiteren Auswertung angenommen, daß zur Zeit t = 0 das Gleichgewicht (7) und (8) eingestellt ist. Die zugehörigen Konstanten seien K_1 und K_2 (Gleichung (9) und (10)), der Extinktionskoeffizient $\varepsilon_1 = 3300\ cm^{-1} \cdot M^{-1}$ für CuS_2O_3 und $\varepsilon_2 = 6400\ cm^{-1} \cdot M^{-1}$ für $Cu(S_2O_3)_2^{2-}$ bei 350 nm.

$$Cu^{2+} + S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons Cu^{II}(S_2O_3) \qquad (7)$$

$$Cu^{II}(S_2O_3) + S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons Cu^{II}(S_2O_3)_2^{2-} \qquad (8)$$

$$K_1 = [Cu^{II}(S_2O_3)]/([Cu^{2+}] \cdot [S_2O_3^{2-}]) \qquad (9)$$

$$K_2 = [Cu^{II}(S_2O_3)_2^{2-}]/([Cu^{II}(S_2O_3)] \cdot [S_2O_3^{2-}]) \qquad (10)$$

Da der erste pK-Wert für die Thioschwefelsäure 1.72 beträgt /67/, wurde eine Protonierung des $S_2O_3^{2-}$-Ions bei der durchweg verwendeten H^+-Konzentration von 10^{-3} M vernachlässigt. Eine durchgeführte pH-Variation im Bereich von 2.0 bis 3.7 ergab auch erst bei pH-Werten kleiner als 2.3 geringfügige Abweichungen in der Anfangsextinktion bzw. im kinetischen Verlauf der Kurve. Leider kann der pH-Bereich nicht erweitert werden, da einerseits bei hohen H^+-Konzentrationen die Gefahr besteht, daß Thiosulfat hydrolysiert (Schwefelausfällung), und andererseits ohne Puffer pH-Werte größer 3,7 nicht mehr konstant einzustellen sind. Beim Einsatz von Pufferlösungen zeigte sich jedoch, daß der Reaktionsablauf empfindlich gestört wird.

Man muß hier anmerken, daß Hydrolyse von Natriumthiosulfat auch bei

pH = 3 nicht ausgeschlossen werden kann /112/ (wenn auch sehr langsam). Eine Kontrolle der Reaktionslösungen über einen Zeitraum von ca. 30 min ergab jedoch bei keiner der ausgewerteten Messungen eine Trübung (die Reaktions- bzw. Beobachtungsdauer lag immer unter einer Minute).

Mit den Bruttokonzentrationen für Kupfer bzw. Thiosulfat kann man nun für jede Ionenstärke bei vorgegebenem K_1 und K_2 die Anfangskonzentrationen für Cu^{2+}, $S_2O_3^{2-}$, $Cu^{II}(S_2O_3)$ und $Cu^{II}(S_2O_3)^{2-}$ berechnen und hieraus mit den Extinktionskoeffizienten ε_1 und ε_2 die Anfangsextinktion E_0. Dies geschah wie in Kapitel V.2.c) angedeutet wird, mit Hilfe eines selbstverfaßten Computerprogramms für einen Kleinrechner, das in der Lage ist, die durch die oben aufgeführten Vorgaben entstehenden Gleichungssysteme zu lösen. Im wesentlichen handelt es sich hierbei um eine Nullstellensuche durch Iteration eines mit herkömmlichen Methoden nicht mehr lösbaren Polynoms. Jene K_1- und K_2-Werte, bei denen die gemessenen mit den berechneten Anfangsextinktionen so gut wie möglich übereinstimmen, sind in Tabelle 1 aufgetragen.

Tab. 1 Werte für die Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_2 bei verschiedenen Ionenstärken I mit:

$$K_1 = [Cu^{II}(S_2O_3)]/([Cu^{2+}]\cdot[S_2O_3^{2-}])$$

$$K_2 = [Cu^{II}(S_2O_3)_2^{2-}]/([Cu^{II}(S_2O_3)]\cdot[S_2O_3^{2-}])$$

$I \cdot M^{-1}$	0.026	0.05	0.10	0.20	0.40
$K_1 \cdot M$	710	530	360	220	130
$K_2 \cdot M$	460	460	460	460	460

Darüberhinaus kann man sich in Abb. 14 und 15 davon überzeugen, daß die gemessenen und berechneten Extinktionswerte für alle Ionenstärken auch bei geringen Extinktionen maximal um ca. 8 % voneinander abweichen, was durchaus im Rahmen der Meßgenauigkeit liegt.

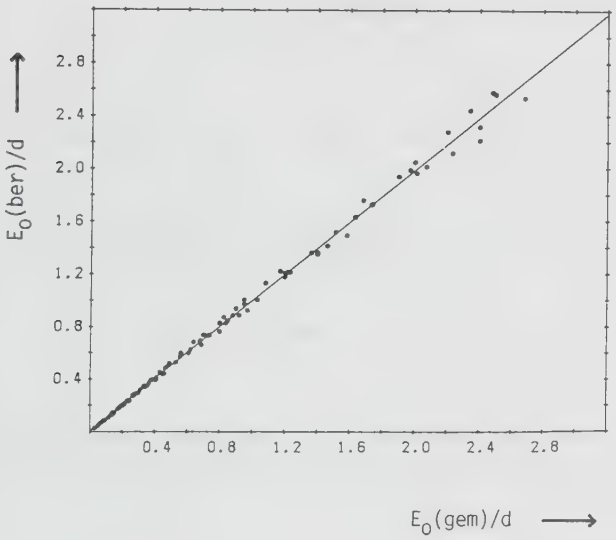


Abb. 14 Mit Hilfe der in Tab. 1 angegebenen Gleichgewichtskonstanten und der Extinktionskoeffizienten aus Kapitel II.2. berechneten Anfangsextinktionen E_0(ber) in Abhängigkeit von den entsprechenden gemessenen Werten E_0(gem) bei 350 nm und bei verschiedenen Ionenstärken ($[HClO_4] = 10^{-3}$ M, T = 25°C)

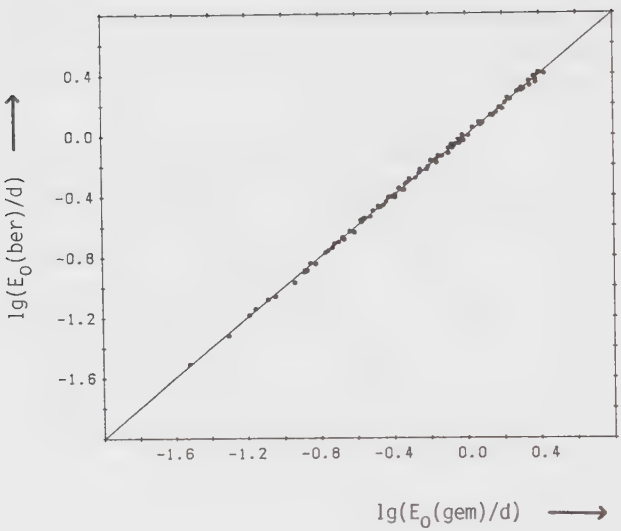


Abb. 15 Logarithmische Auftragung der Werte aus Abb. 14 zur Verdeutlichung der Übereinstimmung auch bei niedrigen Extinktionen

Wie aus Gleichung (10) S. 21 ersichtlich wird, sollte die Gleichgewichtskonstante K_2 nahezu ionenstärkunabhängig sein. Demgegenüber hängt $K_1(I)$ für die Ionenstärke I wie in Gleichung (11) dargestellt vom Aktivitätskoeffizienten f ab ($K_1(0)$ für I = 0).

$$K_1(I) = K_1(0) \cdot f^2 \qquad (11)$$

Dabei ergibt sich nach C. Davies /113/ für den Aktivitätskoeffizienten die semiempirische Beziehung

$$\lg(f) = -A \cdot z^2 \cdot I^{1/2}/(1+B \cdot a \cdot I^{1/2}) + C \cdot z^2 \cdot I \qquad (12)$$

wobei in wässerigen Lösungen bei 25°C für $A \approx 0.5 \cdot M^{-1/2}$, $B \cdot a \approx 1 \cdot M^{-1/2}$ und $C \approx 0.1 \cdot M^{-1/2}$ angenommen werden kann (z = Ladungszahl).

Gleichung (11) läßt sich nun folgendermaßen umformen:

$$\lg(K_1(I)) = 2 \cdot \lg(f) + \lg(K_1(0))$$

$$= -4 \cdot I^{1/2}/(1+I^{1/2}) + 0{,}8 \cdot I + \lg(K_1(0)) \qquad (13)$$

Eine Auftragung von $\lg(K_1(I))$ gegen $2 \cdot \lg(f)$ sollte also eine Gerade mit der Steigung 1 und $\lg(K_1(0))$ als Achsenabschnitt ergeben. Dies ist auch der Fall, wie man sich in Abb. 16 überzeugen kann. Der für $K_1(0)$ berechnete Wert beträgt $(2{,}8+/-0{,}6) \cdot 10^3\ M^{-1}$ und wurde mit Hilfe der theoretischen Geraden (Steigung m = 1) ermittelt.

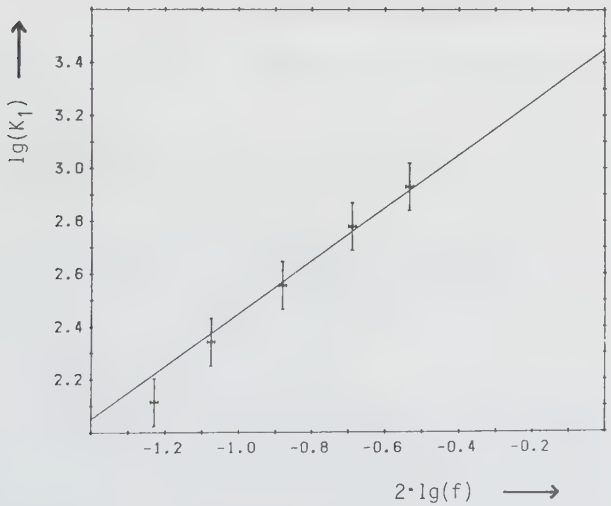


Abb. 16 Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K_1 vom Aktivitätskoeffizienten nach Gleichung (13) (mit der theoretisch erwarteten Geraden der Steigung m = 1)

Die Ergebnisse obiger Ableitungen zeigen, daß die Annahme eines $Cu^{II}(S_2O_3)$- und $Cu^{II}(S_2O_3)_2^{2-}$-Komplexes als absorbierende Spezies bei 350 nm nicht nur über einen großen Konzentrationsbereich sondern auch für eine Reihe von Ionenstärken sehr gut mit den Messungen in Einklang zu bringen ist. Die Auswertung entsprechend Abb. 16 bezog sich dabei auf experimentelle Daten von 112 Einzelmessungen.

Man kann natürlich an dieser Stelle einwenden, daß die Maximalextinktion bei Kupfer- bzw. Thiosulfatüberschuß auch anders gedeutet werden kann. Falls ausschließlich die Verbindung $Cu^{II}(S_2O_3)_2^{2-}$ für die Extinktion bei 350 nm verantwortlich ist, so wäre bei Kupferüberschuß die Komplexkonzentration nur halb so groß wie angenommen. Der Extinktionskoeffizient würde sich dann zu 6600 cm^{-1} M^{-1} berechnen (statt 3300 cm^{-1} M^{-1}), was mit dem Wert von 6400 cm^{-1} M^{-1} bei Thiosulfatüberschuß recht gut übereinstimmt. Man kann also aus der Anfangsextinktion E_o sofort die $Cu^{II}(S_2O_3)_2^{2-}$-Konzentration berechnen und nach Gleichung (14) die Komplexbildungskonstante bestimmen:

$$K = [Cu^{II}(S_2O_3)_2^{2-}] / ([Cu^{2+}] \cdot [S_2O_3^{2-}]^2) \qquad (14)$$

wobei sich mit den Bruttokonzentrationen $[Cu^{II}]_{ges}$ und $[S_2O_3^{2-}]_{ges}$ ergibt:

$$[Cu^{2+}] = [Cu^{II}]_{ges} - [Cu^{II}(S_2O_3)_2^{2-}] \qquad (15)$$

$$[S_2O_3^{2-}] = [S_2O_3^{2-}]_{ges} - 2\,[Cu^{II}(S_2O_3)_2^{2-}] \qquad (16)$$

In Tabelle 2 wurde für einige Anfangsextinktionen die Komplexbildungskonstante berechnet und wie man sieht ergeben sich erhebliche Abweichungen, die mit den üblichen Meßfehlern nicht mehr erklärt werden können. Die Annahme, daß neben $Cu^{II}(S_2O_3)_2^{2-}$ keine weiteren Kupfer(II)-thiosulfatkomplexe vorliegen, kann also die vorliegenden Meßdaten nicht erklären.

Tab. 2 Berechnung der Gleichgewichtskonstanten K nach Gleichung (14) unter der Annahme, daß nur $Cu^{II}(S_2O_3)_2^{2-}$ bei 350 nm absorbiert (ε = 6500 cm^{-1} M^{-1}, λ = 350 nm, d = 1 cm, I = 0,026 M)

$[Cu^{II}]_{ges}$	$[S_2O_3^{2-}]_{ges}$	E_o	$K \cdot 10^{-6}/M^{-2}$
$0{,}5 \cdot 10^{-3}$ M	$0{,}2 \cdot 10^{-3}$ M	0,175	2,66
$4{,}0 \cdot 10^{-3}$ M	$0{,}2 \cdot 10^{-3}$ M	0,470	6,00
$1{,}0 \cdot 10^{-3}$ M	$0{,}5 \cdot 10^{-3}$ M	0,680	1,38
$0{,}2 \cdot 10^{-3}$ M	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$ M	0,410	0,60
$4{,}0 \cdot 10^{-3}$ M	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$ M	2,340	1,26
$0{,}5 \cdot 10^{-3}$ M	$2{,}0 \cdot 10^{-3}$ M	1,580	0,41
$0{,}2 \cdot 10^{-3}$ M	$4{,}0 \cdot 10^{-3}$ M	0,970	0,22

Zur Überprüfung der Komplexbildungskonstanten bietet sich speziell bei Charge-Transfer-Komplexen die HSAB-Theorie von Pearson an /114-117/. Die dieser Theorie zugrundliegende Edwards-Gleichung (17) /118/ kann im Fall der Kupferthiosulfatkomplexe direkt angewendet werden, da alle notwendigen Parameter in der Literatur zu finden sind:

$$\lg(K/K_o) = \alpha \cdot E_n + \beta \cdot H \qquad (17)$$

Bei K handelt es sich um die Gleichgewichtskonstante einer Säure-Basenreaktion (gleiches gilt auch für Geschwindigkeitskonstanten):

$$S(aq) + B(aq) \underset{}{\overset{K}{\rightleftharpoons}} S\text{-}B(aq) \qquad (18)$$

K_o ist die Konstante für einen nukleophilen Angriff von Wasser statt

B(aq). In Wasser bei 25°C ergibt sich für $lg(K_o)$ der Wert -1,74.

Für E_n gilt:

$$E_n = -E^o + 2{,}60 \qquad (19)$$

wobei E^o das Standard-Redoxpotential für folgende Reaktion darstellt:

$$2\,B \rightleftharpoons B_2 + 2\,e^- \qquad (20)$$

Der Faktor 2,60 beruht auf der Tatsache, daß Gleichung (17) auf den nukleophilen Angriff von Wasser bezogen wurde (+2,60 V ist also das hypothetische Potential für die Reaktion $2H_2O \rightleftharpoons H_4O_2 + 2e^-$).

Die Bedeutung von E_n ergibt sich aus den Arbeiten von Swain und Scott /119/. Sie untersuchten den S_N2 Angriff von Nukleophilen auf Methylhalogenide und stellten folgende Gleichung auf:

$$lg(k/k_o) = s \cdot n \qquad (21)$$

Die Geschwindigkeitskonstante k gilt für den Angriff eines beliebigen Nukleophils (identisch mit der Base B(aq) bei Edwards), k_o bezieht sich wieder auf Wasser. Die Nukleophilie n kann direkt bestimmt werden, wenn als Methylhalogenid Methylbromid verwendet wird (s = 1). Für andere Methylhalogenide muß noch ein individueller Strukturfaktor s eingerechnet werden, welcher nach Gleichung (20) durch Messung der Geschwindigkeitskonstanten k und k_o bei bekanntem n bestimmt werden kann. Trägt man nun n gegen das Standard-Redoxpotential E^o für den Oxidationsvorgang nach Gleichung (21) auf, so erhält man eine fallende Gerade. Die Nukleophilie n nach Swain und Scott ist also proportional dem Wert E_n von Edwards, E_n ist ein Maß für den nukleophilen Charakter eines Donors.

Für die Größe H gilt:

$$H = pK_a + 1{,}74 \qquad (22)$$

wobei pK_a der pK-Wert der verwendeten Säure ist und die Konstante 1,74 sich aus der Korrektur mit dem pK-Wert für H_3O^+ ergibt.

Die Substratkonstanten α und β sind typisch für die verwendete Säure und können empirisch aus Messungen mit verschiedenen Säuren ermittelt werden.

Mit der Aussage von Pearson, daß bevorzugt weiche Säuren mit weichen Basen bzw. harte Säuren mit harten Basen stabile Verbindungen eingehen, kann weichen Säuren große α- und β-Werte zugeordnet werden und harten Säuren kleine α und große β. Weiche Basen sind leicht polarisierbar und stellen im allgemeinen gute Reduktionsmittel dar, d.h. ihr E_n-Wert ist groß. Demgegenüber ist der E_n-Wert bei harten Basen unerheblich, hier kann man einen hohen H-Wert erwarten.

In Tabelle 3 sind nun alle zur Berechnung der Komplexbildungskonstanten für $Cu^{II}(S_2O_3)$ und $Cu^{I}(S_2O_3)^-$ notwendigen Parameter aufgeführt. Der sich daraus nach (17) errechnende K-Wert beträgt für Kupfer(II)-thiosulfat $6{,}2 \cdot 10^4$ M^{-1} und für Kupfer(I)-thiosulfat $1{,}0 \cdot 10^9$ M^{-1}. Während der zweite Wert sehr gut mit der in Kapitel III.8. S. 78 abgeschätzten Komplexbildungskonstante für $Cu^{I}(S_2O_3)^-$ übereinstimmt, tritt bei $Cu^{II}(S_2O_3)$ eine Abweichung um Faktor 20 gegenüber dem gemessenen Wert auf. Edwards weist jedoch ausdrücklich darauf hin, daß bei der Bestimmung von Komplexkonstanten nach Gleichung (17) Abweichungen bis zu zwei Zehnerpotenzen und mehr möglich sind. Es kann sich also nur um eine Abschätzung der relativen Stabilitäten handeln, was im vorliegenden Fall recht gut gelingt. Wie erwartet erweist sich $Cu^{I}(S_2O_3)^-$ als sehr stabil, da hier eine weiche Säure ($=Cu^+$) mit einer weichen Base ($=S_2O_3^{2-}$) reagiert. Demgegenüber zeigt der $Cu^{II}(S_2O_3)$-Komplex erheblich geringere Stabilität (bei der Säure handelt es sich hier um das härtere Cu^{2+}-Ion), was sowohl durch Rechnung mit Literaturdaten als auch durch Auswertung eigener Messungen gezeigt werden konnte.

Tab. 3 Die zur Berechnung der Komplexbildungskonstanten von $Cu^{II}(S_2O_3)$ und $Cu^{I}(S_2O_3)^-$ nach $\lg(K/K_o) = \alpha \cdot E_n + \beta \cdot H$ notwendigen Parameter (α - und β-Werte aus /120/, E_n- und H-Wert aus /118/)

	α	β	E_n	H	K(ber)	K(gem)
Cu^{2+}	2,259	0,233	-	-	$6{,}2 \cdot 10^4\ M^{-1}$	$2{,}8 \cdot 10^3\ M^{-1}$
Cu^{+}	4,060	0,146	-	-	$1{,}0 \cdot 10^9\ M^{-1}$	$1{,}1 \cdot 10^9\ M^{-1}$
$S_2O_3^{2-}$	-	-	2,52	3,60	-	-

II.5. Vorschlag möglicher Mechanismen

Um den zeitlichen Verlauf der Meßkurven auswerten zu können, müssen vorab einige prinzipielle Probleme geklärt werden. Da die Meßgröße sich aus den Extinktionen zweier Zwischenprodukte zusammensetzt, soll dies mit Hilfe eines einfachen Modellsystems verdeutlicht werden: Die Substanzen A und B stehen mit einer Zwischenverbindung C im Gleichgewicht, welche zusammen mit D zum Endprodukt P abreagiert.

$$A + B \underset{}{\overset{K}{\rightleftharpoons}} C \qquad (23)$$

$$C + D \xrightarrow{k} P \qquad (24)$$

Die Reaktion nach Gleichung (24) soll relativ langsam sein, die Gleichgewichtseinstellung nach (23) demgegenüber sehr schnell. Es gilt dann allgemein:

$$d[P]/dt = k \cdot [C] \cdot [D] \quad (25)$$

$$-d([A] + [C])/dt = d[P]/dt \quad (26)$$

und mit:

$$K = k_+/k_- \quad (27)$$

$$d[C]/dt = k_+ \cdot [A] \cdot [B] - k_- \cdot [C] - k \cdot [C] \cdot [D] \quad (28)$$

Leicht läßt sich die Geschwindigkeitskonstante k ermitteln, wenn die Konzentration von P direkt gemessen werden kann. Es ist dann möglich, mit Gleichung (25) den Ansatz für eine Reaktion zweiter Ordnung zu machen oder die Anfangsgeschwindigkeitsmethode anzuwenden (siehe Kapitel V.2.b) S. 109).

Schwieriger wird es, wenn nur die Konzentration von C verfolgt werden kann. Es wäre falsch anzunehmen, daß für die Geschwindigkeitsgleichungen zu jedem Zeitpunkt der Reaktion das Gleichgewicht (23) vollständig eingestellt ist.

Es ergäbe sich dann aus (28):

$$-d[C]/dt = k \cdot [C] \cdot [D] = d[P]/dt \quad (29)$$

In Wirklichkeit wird C über das vorgelagerte Gleichgewicht nachgeliefert. Die Abnahme von C ist also langsamer als man nach (29) erwarten sollte, es handelt sich dabei um eine Art Pufferwirkung des Gleichgewichts (23).

Auch Gleichung (28) hilft wenig weiter, da man zwar die Konzentration von C kennt, nicht aber jene von A und B. Um dennoch ohne großen Rechenaufwand die Geschwindigkeitskonstante k ermitteln zu können, bietet sich die Differentialmethode als elegante Lösung an /121/. Als

Voraussetzung hierfür muß man die Stöchiometrie der Reaktion kennen, es müssen also zu jedem Zeitpunkt aus der Konzentration von P die Konzentrationen A, B, C und D berechenbar sein. Dies gelingt natürlich nur, wenn K bekannt ist (falls die Einstellung von K sehr schnell gegenüber der Folgereaktion ist, kann der Fehler bei der Konzentrationsberechnung unter der Annahme, daß Gleichgewicht (23) eingestellt ist, vernachlässigt werden).

Man nimmt nun an, daß die Konzentration an P wie in Abb. 17 gezeigt wird von $[P]_1$ auf $[P]_2$ zunimmt. Diese Zunahme kann z.B. 10% der maximal möglichen Menge an E sein (in Abb. 17 wurde natürlich aus Gründen der besseren Darstellung ein höherer Umsatz gewählt). Für die Geschwindigkeitsgleichung ergibt sich dann näherungsweise entsprechend (29):

$$([P]_2 - [P]_1)/\Delta t = \Delta[P]/\Delta t \approx k \cdot [C] \cdot [D] \qquad (30)$$

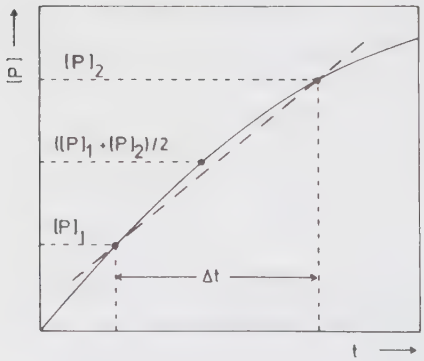


Abb. 17 Auswertung einer Meßkurve nach der Differentialmethode, hier für das Endprodukt P, wobei gilt: $d[P]/dt \approx ([P]_2 - [P]_1)/\Delta t$

Die Konzentrationen [C] und [D] errechnen sich dabei aus der Restmenge an A und B entsprechend Gleichung (23) nach Abzug der mittleren Konzentration $([P]_1 + [P]_2)/2$ ($\Delta[P]/\Delta t$ ist in Abb. 17 näherungsweise die Steigung der Tangente an die Kurve für die Konzentration $([P]_1 + [P]_2)/2$, daher müssen auch an dieser Stelle [C] und [D] berechnet werden). Δt wird nach Berechnung der zu $[P]_1$ und $[P]_2$ gehörenden Konzentrationen $[C]_1$ und $[C]_2$ aus der Meßkurve ermittelt, da die Zunahme von P um $\Delta[P]$ in der gleichen Zeit wie die Abnahme der Substanz C von $[C]_1$ auf $[C]_2$ erfolgt.

Alle in Gleichung (29) benötigten Größen sind nun bekannt, die Geschwindigkeitskonstante k kann also bestimmt werden. Dazu wird ausgehend von der Konzentration [P] = 0 ein Umsatz von 10% postuliert, die Geschwindigkeit $\Delta[P]/\Delta t$ und die Konzentrationen [C] und [D] wie oben berechnet und diese Prozedur an mehreren Stellen der Meßkurve wiederholt. Da gegen Reaktionsende die Meßkurven meist relativ flach sind, die Bestimmung von Δt damit ungenau wird, genügt in den meisten Fällen eine Auswertung bis zu einem Umsatz von 70 bis 80%. Eine Auftragung der $\Delta[P]/\Delta t$-Werte gegen $([C]\cdot[D])$ sollte nun eine Gerade mit der Steigung k ergeben.

Ein Nachteil dieser Auswertemethode liegt in der Tatsache, daß die eigentlich gekrümmte Kurve durch Geraden angenähert wird. Genauere Ergebnisse ließen sich erzielen, wenn man statt 10% Umsatz z.B. nur 2% annehmen würde. Da jedoch die Konzentrationsänderungen dann sehr gering ausfallen, wird die Bestimmung der zugehörigen Zeiten sehr ungenau sein. Man muß also einen Kompromiß bezüglich der Umsatzprozentzahlen anstreben, der verwendete Wert von 10% dürfte in der Hinsicht recht gut liegen.

Bei der vorliegenden Reaktion zwischen Kupfer(II) und Thiosulfat liegen vergleichbare Verhältnisse vor. Auch hier entstehen durch schnelle vorgelagerte Gleichgewichte instabile Zwischenprodukte, die relativ langsam weiterreagieren. Erschwerend kommt jedoch hinzu, daß es sich bei der Meßgröße E um die Summe zweier Extinktionen handelt (siehe

letztes Kapitel):

$$dE/dt = \varepsilon_1 \cdot [Cu^{II}(S_2O_3)] + \varepsilon_2 \cdot [Cu^{II}(S_2O_3)_2^{2-}] \quad (31)$$

Ein Zusammenhang zwischen der Extinktionsabnahme dE/dt und der Zunahme der Produkte wird also hier noch schwieriger zu ermitteln sein. Daß die Differentialmethode dennoch zu guten Ergebnissen verhilft, soll nun im folgenden gezeigt werden.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden für die weitere Auswertung einige Substanznamen durch Abkürzungen ersetzt:

$Cu = Cu^{2+}$

$L = S_2O_3^{2-}$

$CuL = Cu^{II}(S_2O_3)$

$CuL_2 = Cu^{II}(S_2O_3)_2^{2-}$

$Cu^IL = Cu^I(S_2O_3)^-$

$Cu^IL_2 = Cu^I(S_2O_3)_2^{3-}$

$Cu^IL_3 = Cu^I(S_2O_3)_3^{5-}$

$\cdot L = \cdot(S_2O_3)^-$

$L\text{-}L = S_4O_6^{2-}$

Für die Gleichgewichtskonstante K_1 und K_2 (Gleichung (9) und (10), Kapitel II.4., S. 21) ergibt sich damit:

$$K_1 = [CuL]/([Cu]\cdot[L]) \quad (32)$$

$$K_2 = [CuL_2]/([CuL]\cdot[L]) \quad (33)$$

Um Aussagen über die Produktverteilung machen zu können, muß man die Komplexierung von Kupfer(I) mit Thiosulfat kennen. In einer 0,8 M Natriumsulfatlösung wurden die Komplexkonstanten in der Literatur wie folgt ermittelt /67/:

$$Cu^+ + L \rightleftharpoons Cu^IL \quad (34)$$

mit $$K_1{}^I = [Cu^IL]/([Cu^+]\cdot[L]) = 10^{10,4} \quad (35)$$

$$Cu^IL + L \rightleftharpoons Cu^IL_2 \quad (36)$$

mit $$K_2{}^I = [Cu^IL_2]/([Cu^IL]\cdot[L]) = 10^{1,9} \quad (37)$$

$$Cu^IL_2 + L \rightleftharpoons Cu^IL_3 \quad (38)$$

mit $$K_3{}^I = [Cu^IL_3]/([Cu^IL_2]\cdot[L]) = 10^{1,4} \quad (39)$$

Da die erste Komplexierungskonstante $K_1{}^I$ relativ groß ist, $K_2{}^I$ und $K_3{}^I$ im Vergleich dazu jedoch vernachlässigbar sind, wird Kupfer(I) nahezu ausschließlich als Cu^IL vorliegen. Für die Stöchiometrie der Reaktion bedeutet dies, daß entsprechend Gleichung (40) für die Bildung eines Kupfer(I)-moleküls ein Kupfer(II)- und zwei Thiosulfatmoleküle benötigt werden:

$$Cu^{2+} + 2\,L \longrightarrow Cu^IL + 1/2\,L\text{-}L \quad (40)$$

Mit dieser Vorgabe kann man wie oben angesprochen nach einem 10%igen

Umsatz die Konzentrationen der beteiligten Spezies berechnen. Dies geschah wieder mit Hilfe des schon im letzten Kapitel angesprochenen Computerprogramms, das nach Bildung einer bestimmten $Cu^{I}L$-Menge aus der verbliebenen Kupfer(II)- und Thiosulfatgesamtkonzentration unter Zugrundelegung der Gleichgewichte (32) und (33) die Konzentrationen an Cu, L, CuL und CuL_2 ermittelt. Mit Gleichung (31) läßt sich nun die neue Extinktion bestimmen und aus der Meßkurve die dazugehörige Zeit Δt, die für einen 10%igen Umsatz benötigt wird. Mit einer Auftragung von $\Delta[Cu^{I}L]/\Delta t$ entsprechend Gleichung (30) S.32 sollte es möglich sein festzustellen, ob ein angenommener Mechanismus zutrifft oder nicht. Dies wurde im folgenden mit einer Reihe von Mechanismen durchgeführt, wobei in allen Fällen angenommen wurde, daß die Reaktion nach (40) zu einer vollständigen Umsetzung führt. Dies erscheint auch vernünftig, da die Thiosulfatoxidation ein irreversibler Vorgang ist /112/, der Endzustand wird also ganz auf der Seite des Kupfer(I)-thiosulfats liegen. Darüberhinaus wurden Folgereaktionen des Tetrathionations vernachlässigt, da diese erheblich langsamer als die Reduktion der Kupferionen sind (siehe /122/).

Mechanismus 1:

$$CuL + L \xrightarrow{k} Cu^{I}L + {}^{\bullet}L \qquad (41)$$

$${}^{\bullet}L + {}^{\bullet}L \xrightarrow{k_{diff}} L\text{-}L \qquad (42)$$

Wie man sieht, entsteht nach Gleichung (41) ein Thiosulfatradikal. Wenn auch bei ähnlichen Reaktionen von Kupfer(II) mit Thiolen ein solches Radikal nicht nachgewiesen werden konnte /61/, so bestätigen doch Blitzlichtphotolysemessungen die Existenz dieses Teilchens /123,124, 125/. Bei diesen Untersuchungen konnte auch gezeigt werden, daß die Dimerisierung nach (42) diffusionskontrolliert abläuft.

Für die Geschwindigkeitsgleichung gilt:

$$\Delta[Cu^{I}L]/\Delta t = k\cdot[CuL]\cdot[L] \qquad (43)$$

Eine Auftragung von $lg(\Delta[Cu^{I}L]/\Delta t)$ gegen $lg([CuL]\cdot[L])$ für Kupfer- bzw. Thiosulfatüberschuß findet sich in Abb. 18. Die relativ ungenaue logarithmische Darstellung wurde gewählt, um einerseits ungleiche Achsenmaßstäbe zu vermeiden und andererseits deutliche Abweichungen der Gleichgewichtskonstante für zwei verschiedene Meßkurven (= Achsenabschnitt in Abb. 18) besser darstellen zu können.

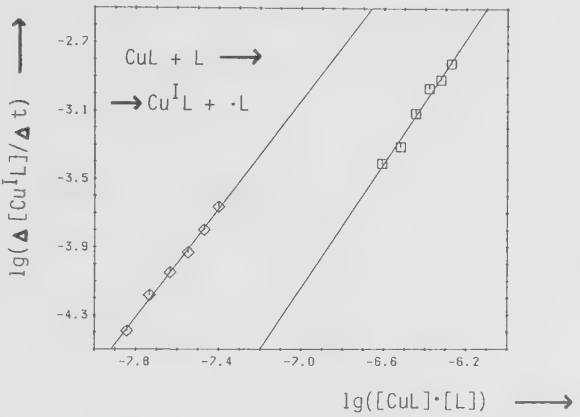


Abb. 18 Auftragung der nach der Differentialmethode ermittelten Geschwindigkeitswerte entsprechend Gleichung (43) für die Reaktion von CuL mit L als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (Mechanismus 1) zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante. ◇ für Reaktion von $4\cdot10^{-3}$ M $Cu(ClO_4)_2$ mit $5\cdot10^{-4}$ M $Na_2S_2O_3$, ⊡ für Reaktion von $5\cdot10^{-4}$ M $Cu(ClO_4)_2$ mit $4\cdot10^{-3}$ M $Na_2S_2O_3$; ($[HClO_4] = 1\cdot10^{-3}$ M, I = 0,026 M, T = 25°C)

Mechanismus 2:

$$CuL_2 + L \xrightarrow{k} Cu^{I}L_2 + \cdot L \qquad (44)$$

$$Cu^{I}L_2 \rightleftharpoons Cu^{I}L + L \qquad (45)$$

$$\cdot L + \cdot L \xrightarrow{k_{diff}} L\text{-}L \qquad (46)$$

Da die die Einstellung des Gleichgewichts (45) als sehr schnell angenommen werden kann, gilt für die Geschwindigkeitsgleichung:

$$\Delta[Cu^{I}L]/\Delta t = k \cdot [CuL_2] \cdot [L] \qquad (47)$$

Die entsprechende Auftragung wie bei Mechanismus 1 ist in Abb. 19 zu sehen.

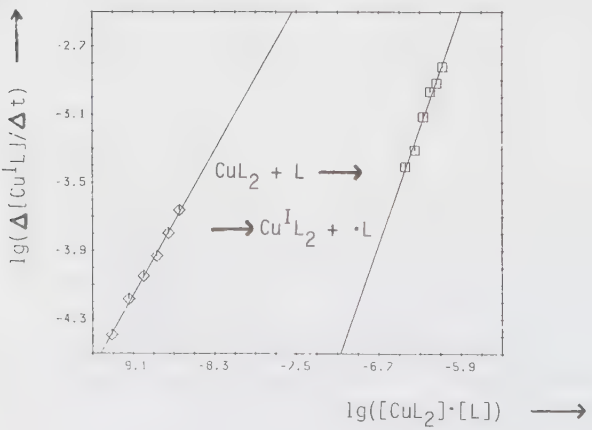


Abb. 19 Auftragung der nach der Differentialmethode ermittelten Geschwindigkeitswerte entsprechend Gleichung (47) für die Reaktion von CuL_2 mit L als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (Mechanismus 2) zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante. (Konzentrationsangaben wie in Abb. 18)

Mechanismus 3:

$$CuL + CuL \xrightarrow{k} Cu^{I}(L\text{-}L) + Cu^{+} \quad (48)$$

$$Cu^{I}(L\text{-}L) + L \longrightarrow Cu^{I}L + L\text{-}L \quad (49)$$

$$Cu^{+} + L \rightleftharpoons Cu^{I}L \quad (50)$$

Da man annimmt, daß Kupfer(I)-disulfidkomplexe im Vergleich zu den entsprechenden Thiolatkomplexen relativ instabil sind /42/, wird dies auch bei Kupfer(I)-tetrathionat der Fall sein. Man kann also erwarten, daß die Substitution von Tetrathionat durch Thiosulfat nach Gleichung (49) nicht nur wie bei Kupfer(I) üblich sehr schnell, sondern auch nahezu vollständig erfolgt. Da man gleichfalls annehmen kann, daß die Gleichgewichtseinstellung nach (50) ebenfalls sehr schnell ist, gilt wieder:

$$\Delta[Cu^{I}L]/\Delta t = 2 \cdot k \cdot [CuL] \cdot [CuL] \quad (51)$$

Die Überprüfung des Mechanismus 3 erfolgt durch Auftragung nach Gleichung (51), dargestellt in Abb. 20.

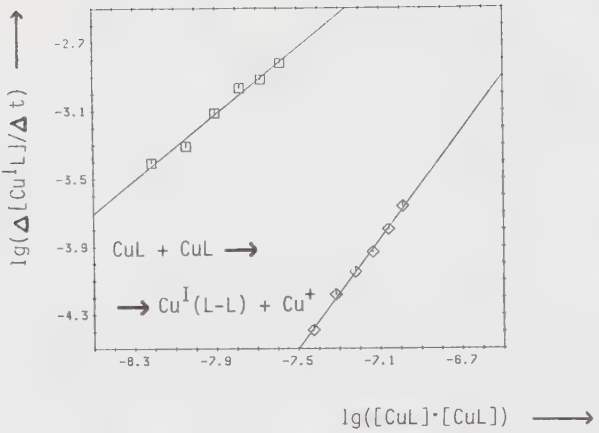


Abb. 20 Auftragung der nach der Differentialmethode ermittelten Geschwindigkeitswerte entsprechend Gleichung (51) für die Reaktion von CuL mit CuL als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (Mechanismus 3) zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante. (Konzentrationsangaben wie Abb. in 18)

Mechanismus 4:

$$CuL + CuL_2 \xrightarrow{k} Cu^{I}L + Cu^{I}(L\text{-}L) \qquad (52)$$

$$Cu^{I}(L\text{-}L) + L \longrightarrow Cu^{I}L + L\text{-}L \qquad (53)$$

Wie bei Mechanismus 3 wird die Reaktion (53) als sehr schnell angesehen. Damit gilt wieder:

$$\Delta[Cu^{I}L]/\Delta t = 2 \cdot k \cdot [CuL] \cdot [CuL_2] \qquad (54)$$

Die zugehörige logarithmische Auftragung wie bei den bisherigen Mechanismen befindet sich in Abb. 21.

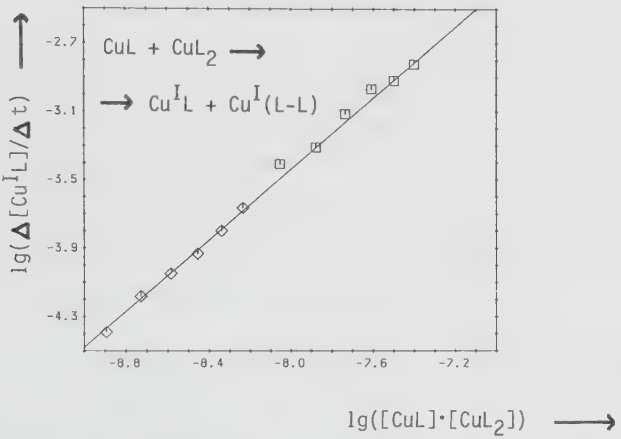


Abb. 21 Auftragung der nach der Differentialmethode ermittelten Geschwindigkeitswerte entsprechend Gleichung (54) für die Reaktion von CuL mit CuL_2 als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (Mechanismus 4) zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante. (Konzentrationsangaben wie in Abb. 18)

Mechanismus 5:

$$CuL_2 + CuL_2 \xrightarrow{k} 2\,Cu^{I}L + L\text{-}L \qquad (55)$$

$$\Delta[Cu^{I}L]/\Delta t = 2 \cdot k \cdot [CuL_2] \cdot [CuL_2] \qquad (56)$$

Die Überprüfung des Mechanismus erfolgt in üblicher Weise, zu sehen in Abb. 22.

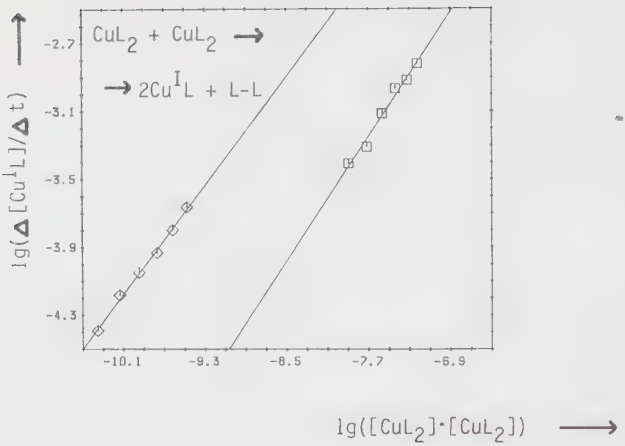


Abb. 22 Auftragung der nach der Differentialmethode ermittelten Geschwindigkeitswerte entsprechend Gleichung (56) für die Reaktion von CuL mit L als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (Mechanismus 5) zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante. (Konzentrationen wie in Abb. 18)

Mechanismus 6:

$$CuL_2 \xrightarrow{k} Cu^{I}L + \cdot L \qquad (57)$$

$$\cdot L + \cdot L \xrightarrow{k_{diff}} L\text{-}L \qquad (58)$$

Es gilt mit Gleichung (33):

$$\Delta[Cu^{I}L]/\Delta t = k\cdot[CuL_2] = k\cdot K_2\cdot[CuL]\cdot[L] \qquad (59)$$

Dies entspricht der Gleichung (43) aus Mechanismus 1. Es erübrigt sich also die entsprechende Auftragung, eine Unterscheidung beider Mechanismen ist auch in diesem Fall nicht möglich.

Das Ergebnis all dieser Auftragungen ist für Mechanismus 1, 2, 3, und 5 eindeutig. Abweichungen von bis zu zwei Zehnerpotenzen in der Geschwindigkeitskonstante (= Achsenabschnitt bei logarithmischner Auftragung) bei zwei verschiedenen Meßkurven schließen diese Reaktionsmöglichkeiten sicher aus. Darüberhinaus sind bei Mechanismus 1 und zum Teil auch bei Mechanismus 2 und 3 die Steigungen größer als eins, was für eine nichtlogarithmische Auftragung bedeuten würde, daß die Kurven entgegen aller Erwartung stark gekrümmt wären.

Relativ gut liegen die Verhältnisse bei Mechanismus 4. Die Punkte beider Messungen liegen auf einer Geraden mit der Steigung 1,03, was nach Gleichung (54) auch zu erwarten war. Man kann also davon ausgehen, daß von den vorgeschlagenen Mechanismen allenfalls die Nummer 4 in Frage kommt. Es wird sich nun in den nächsten Kapiteln zeigen, ob dieses Ergebnis auch mit weiteren Erkenntnissen in Einklang steht.

II.6. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten

Da eine logarithmische Darstellung wie im letzten Kapitel relativ ungenau ist, soll die Geschwindigkeitskonstante k für Mechanismus 4 durch eine direkte Auftragung nach Gleichung (54) S. 40 bestimmt werden. Dies geschah für eine Reihe von Kupfer(II)- und Thiosulfatkonzentrationen und es zeigt sich dabei eine sehr gute Übereinstimmung für alle Messungen, wie in Abb. 23 zu sehen ist. Die aus der Steigung ermittelte Geschwindigkeitskonstante k beträgt $(2.2+/-0,8)\cdot 10^4\ M^{-1}\cdot sec^{-1}$. Man kann also festhalten, daß der Reaktionsverlauf mit Mechanismus 4 für einen großen Konzentrationsbereich sehr gut wiedergegeben werden kann, was natürlich darüberhinaus auch eine Bestätigung für die in Kapitel II.4. bestimmten Komplexbildungskonstanten darstellt.

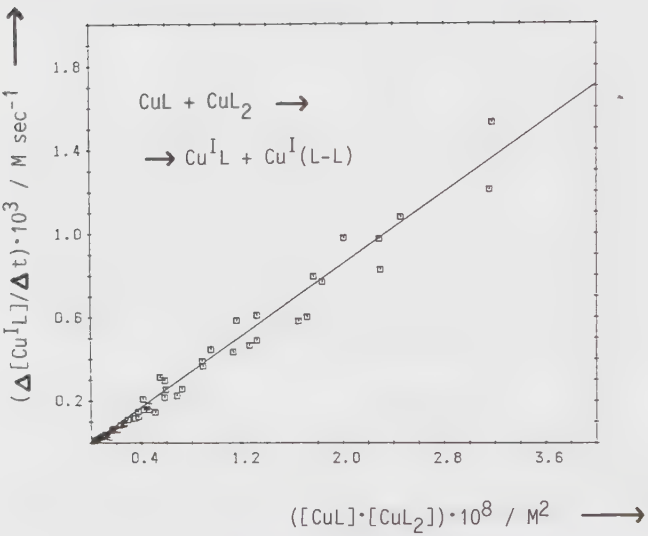


Abb. 23 Auftragung der nach der Differentialmethode ermittelten Geschwindigkeitswerte entsprechend Gleichung (54) S.40 für die Reaktion von CuL mit CuL_2 als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (Mechanismus 4) zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante k ($[HClO_4]$ = $1 \cdot 10^{-3}$ M, I = 0,026 M, T = 25°C)

$[Cu^{2+}]_0/10^{-4}$ M :	5	10	20	40	5	10	20	5	10	5
$[S_2O_3^{2-}]_0/10^{-4}$ M :	5	5	5	5	10	10	10	20	20	40

Eine weitere Bestätigung für Mechanismus 4 soll die Ionenstärkeabhängigkeit der Reaktion bringen. Da hier ein $Cu^{II}(S_2O_3)$- mit einem $Cu^{II}(S_2O_3)_2^{2-}$-Ion reagiert, wird die Geschwindigkeitskonstante k nur wenig von der Ionenstärke abhängen. In Abb. 24 wurde wieder die

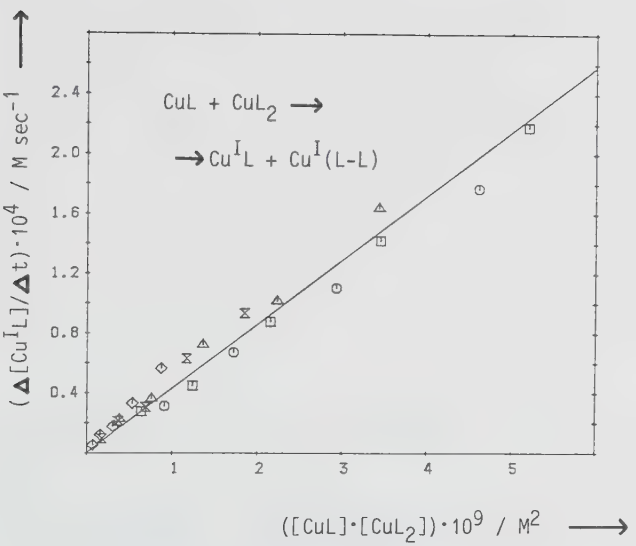


Abb. 24 Auftragung der nach der Differentialmethode ermittelten Geschwindigkeitswerte entsprechend Gleichung (54) S. 40 für die Reaktion von $5 \cdot 10^{-4}$ M $Cu(ClO_4)_2$ mit $1 \cdot 10^{-3}$ M $Na_2S_2O_3$ bei verschiedenen Ionenstärken I, eingestellt mit $NaClO_4$ ($[HClO_4] = 1 \cdot 10^{-3}$ M, T = 25°C)

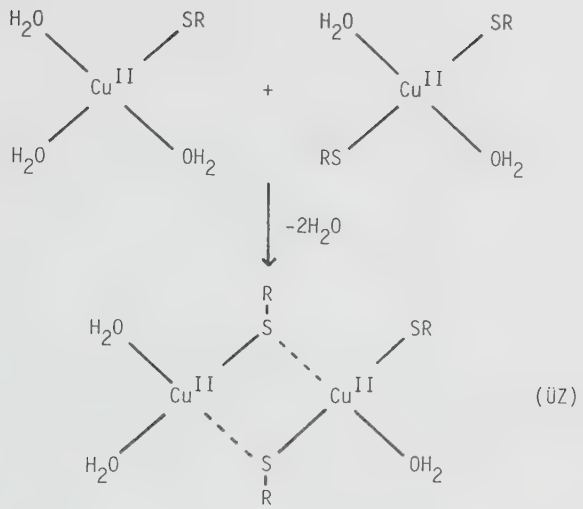
Ionenstärke I / M	0,026	0,05	0,10	0,20	0,40
dazugehöriges Symbol	⊙	□	△	⧖	◇

Auftragung wie in Abb. 23 gewählt und man sieht, daß die aus der Steigung ermittelte Geschwindigkeitskonstante k bei höheren Ionenstärken leicht ansteigt bis auf einen Wert von $2{,}9 \cdot 10^4$ M^{-1} sec^{-1} bei der

Ionenstärke I = 0,4 M. Man kann an dieser Stelle einwenden, daß diese Zunahme im Rahmen dessen liegt, was man für eine Reaktion zwischen zwei negativ geladenen Teilchen erwarten würde. Dennoch sollte man nicht vergessen, daß der Fehler, der bei der Auswertung nach der Differentialmethode gemacht wurde (Annäherung der Kurve durch Geraden!) relativ groß ist. Stärker noch ins Gewicht fallen wird die Bestimmung der Komplexbildungskonstante K_2 (Gleichung (10), Kapitel II.4.). Da der Wert für K_1 bei höheren Ionenstärken gegenüber K_2 stark absinkt, gewinnt letzteres immer mehr an Bedeutung. Ein Fehler bei der Bestimmung von K_2 wird sich daher bei höheren Ionenstärken stärker auswirken, die Abweichung bezüglich k liegt also durchaus im Rahmen der Meß- und Auswertefehler.

Man kann also feststellen, daß alle Meßdaten nur mit Mechanismus 4 gedeutet werden können. Es erhebt sich natürlich die Frage, warum die restlichen Mechanismen ausscheiden. Um dies zu klären, ist es lohnenswert, einen Vergleich mit den entsprechenden Reaktionen zwischen Kupfer(II)-ionen und Thiolen anzustellen. F. J. Davis hat die Reaktion von Kupfer(II) mit einer Reihe von Schwefelhaltigen Substanzen untersucht /61/ und kam zu dem Schluß, daß bei der Oxidation dieser Thioverbindungen keine organischen Radikale auftreten. Dies deckt sich mit den Beobachtungen bei Thiosulfat, Mechanismus 1, 2 und 6 können in Analogie zu dieser Arbeit als unwahrscheinlich gelten.

Darüberhinaus beschreibt Davis einen Übergangskomplex bei der Oxidation der von ihm untersuchten Thiolatverbindungen, dem er eine Schlüsselrolle während der Reaktion zuordnet (analoge Überlegungen finden sich auch bei anderen Autoren /40,46,47/). Ein ähnlicher Übergangszustand ist auch bei der Thiosulfatreduktion denkbar, hier dargestellt für Mechanismus 4 (siehe nächste Seite).



(ÜZ) (60)

mit R = SO_3 (wegen der tetraedrischen Struktur des Thiosulfations ragt natürlich der Rest R aus der Äquatorialebene der Kupferkomplexe heraus). Es wurde in Gleichung (60) für den $Cu^{II}(S_2O_3)_2^{2-}$-Komplex die trans-Form gewählt, da man von $S_2O_3^{2-}$ einen stärkeren "trans-dirigierenden" Charakter erwarten sollte als von Wasser /126/ und somit ein zweiter Ligand in der trans-Position eingebaut wird.

Ermöglicht wird die Reaktion nach (60) auch wegen des sehr schnellen Wasseraustauschs bei Kupferkomplexen ($k \approx 10^9\ M^{-1}\ sec^{-1}$ /127/), bei geeigneter Annäherung von $Cu^{II}(S_2O_3)$ und $Cu^{II}(S_2O_3)_2^{2-}$ ist daher die Entstehung des Übergangskomplexes ÜZ begünstigt. Die Bildung von Thiosulfatradikalen, welche z.B. bei der Pulsradiolyse nur durch hohen Energieaufwand erzeugt werden können (1,5 MeV-Elektronen /125/), ist daher nicht notwendig.

Als nächstes soll nun geklärt werden, warum Mechanismus 3 und 5, die über einen vergleichbaren Übergangszustand laufen könnten, nicht möglich sind. Am einfachsten ist dies bei der Reaktion zweier

$Cu^{II}(S_2O_3)_2^{2-}$ zu verstehen (Mechanismus 5). Wegen der hohen Ladung der beiden Partner ist die Entstehung des Übergangskomplexes ziemlich unwahrscheinlich. Im zweiten Fall, der Reaktion zweier $Cu^{II}(S_2O_3)$, soll das Hammond-Prinzip herangezogen werden /128/. Bei stark endothermen Reaktionen kann der Übergangszustand als "produktähnlich" angesehen werden, d.h. die Aktivierungsenergie wird größer sein als bei einer vergleichbaren exothermen Reaktion. Im vorliegenden Fall müßte bei der Reaktion nach Mechanismus 3 (siehe Gleichung (48) S. 39) ein nur von Wasser koordiniertes Cu^+-Ion entstehen. Da dies außerordentlich ungünstig ist, wird bevorzugt jene Reaktion ablaufen, bei der die Produkte stabilisiert werden. Dies ist bei Mechanismus 4 der Fall (siehe Gleichung (52) S. 40), da nach dem Zerfall von ÜZ sich neben Kupfer(I)-tetrathionat das sehr stabile Kupfer(I)-thiosulfat bildet, was sicherlich erheblich günstiger als die Entstehung eines unkoordinierten Cu^+-Ions ist (vergleiche Mechanismus 3, Gleichung (48) S. 39).

Interessant erscheint in diesem Zusammenhang auch die Tatsache, daß eine Reaktion von Kupfer(II) mit Thiosulfatliganden in axialer Position nur sehr schwer möglich ist. So verläuft die Reaktion von Kupfer(II)-tetrammin mit Thiosulfat in stark ammoniakalischen Lösungen außerordentlich langsam /72,81/. Es scheint sogar die Herstellung stabiler Kupfer(II)-thiosulfatkomplexe möglich zu sein, wenn dafür gesorgt wird, daß die äquatorialen Positionen durch geeignete Komplexbildner wie Ethylendiamin besetzt werden /129/.

II.7. Simulation der Meßkurven

Wie in Kapitel V.2.c) S. 110 angedeutet, konnten die Meßkurven nach Vorgabe der Anfangskonzentrationen, Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten an einer Großrechenanlage simuliert werden. Der zur Simulation angenommene Mechanismus soll in den folgenden Zeilen noch einmal zusammengefaßt werden:

$$Cu^{II} + L \underset{}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} Cu^{II}L \qquad (61)$$

$$Cu^{II}L + L \underset{}{\overset{K_2}{\rightleftharpoons}} Cu^{II}L_2 \qquad (62)$$

$$Cu^{II}L + Cu^{II}L_2 \xrightarrow{k} Cu^{I}L + Cu^{I}(L\text{-}L) \qquad (63)$$

$$Cu^{I}(L\text{-}L) + L \xrightarrow{k_{diff}} Cu^{I}L + L\text{-}L \qquad (64)$$

Wie schon in Kapitel II.5. S. 39 angesprochen wurde, weisen Kupfer(I)-thioverbindungen gegenüber den entsprechenden Disulfiden eine erheblich höhere thermodynamische Stabilität auf. Eine nennenswerte Bildung von Kupfer(I)-tetrathionat wurde daher vernachlässigt, zur Simulation die Umwandlung von $Cu^{I}(L\text{-}L)$ in $Cu^{I}L$ als nahezu diffusionskontrolliert angenommen (die verwendeten Konstanten sind in Tabelle 4 zu finden). Darüberhinaus wird die Bildung von höherkoordinierten Kupfer(I)-thiosulfatkomplexen kaum eine Rolle spielen, da die Komplexbildungskonstanten des zweifach und dreifach koordinierten Komplexes gegenüber jener der ersten Stufe vernachlässigbar sind (siehe Kapitel II.5., Gleichung (37) bis (39) S. 35).

In Abb. 25 sind die Ergebnisse der Simulation mit den Konstanten aus Tabelle 4 sowie verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten k für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt nach (63) dargestellt, wobei die Einstellung der Gleichgewichte als sehr schnell angesehen wurde. Wie man sieht, zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen dem optimalen Wert für k, welcher sich durch die Simulation ergibt, und dem in Kapitel II.5. S.43 mit der Differentialmethode ermittelten Wert. Wenn auch eine Simulation für sich allein betrachtet nicht unbedingt ein Beweis für einen Mechanismus ist, so werden doch die in den vorangegangenen Kapiteln ermittelten Konstanten recht gut bestätigt. Darüberhinaus zeigt sich, daß der Kurvenverlauf wie schon bei der Differentialmethode auch bei mittleren und langen Zeiten sehr gut

wiedergegeben werden kann.

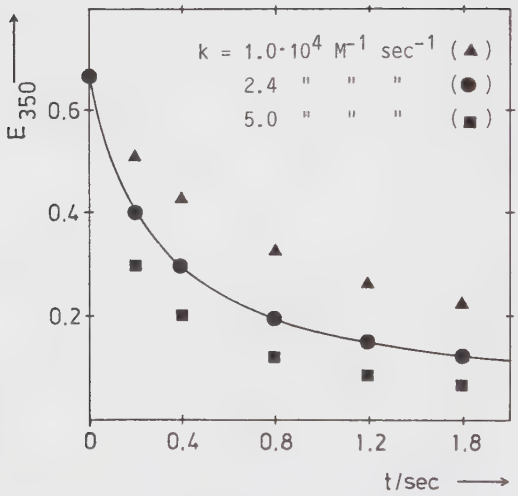


Abb. 25 Meßkurve einer Reaktion von $5 \cdot 10^{-4}$ M $Cu(ClO_4)_2$ mit $2 \cdot 10^{-3}$ M $Na_2S_2O_3$ gemessen bei 350 nm ($[HClO_4] = 10^{-3}$ M, I = 0,026 M, d = 0,427 cm, T = 25°C), sowie durch Simulation mit verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten k ermittelte Punkte

Tab. 4 Zur Simulation verwendeten Konstanten für die Reaktion von $5 \cdot 10^{-4}$ M Kupfer(II)-perchlorat mit $2 \cdot 10^{-3}$ M Natriumthiosulfat (I = 0,026, T = 25°C)

K_1/M^{-1}	K_2/M^{-1}	$k_{diff}/M^{-1}\ sec^{-1}$
710	460	$1 \cdot 10^9$

II.8. Redoxpotentiale

Mit Hilfe des im letzten Kapitel angesprochenen Simulationsprogramms kann man sich zu jedem Zeitpunkt der Reaktion die aktuellen Konzentrationen ausrechnen lassen. Da die Standardredoxpotentiale für die Reduktion von Cu^{2+} zu Cu^{+} und die Oxidation von $S_2O_3^{2-}$ zu $S_4O_6^{2-}$ bekannt sind /1/, können die Einzelpotentiale während der Reaktion ermittelt werden:

$$E_{Cu^+/Cu^{2+}} = E_{Cu^+/Cu^{2+}}{}^{o} + (RT/F)\ln([Cu^{2+}]\cdot f_2/[Cu^+]\cdot f_1) \qquad (65)$$

$$E_{S_2O_3^{2-}/S_4O_6^{2-}} = E_{S_2O_3^{2-}/S_4O_6^{2-}}{}^{o} + (RT/2F)\ln([S_4O_6^{2-}]/[S_2O_3^{2-}]^2) \qquad (66)$$

wobei $E_{Cu^+/Cu^{2+}}{}^{o}$ = 0,153 V und $E_{S_2O_3^{2-}/S_4O_6^{2-}}{}^{o}$ = 0,219 V. Bei Gleichung (66) darf man jedoch nicht vergessen, daß die Oxidation von Thiosulfat ein irreversibler Vorgang ist /112/, es läßt sich also allenfalls ein Potential berechnen, das die untere Grenze für die Thiosulfatoxidation darstellt. Die folgenden Betrachtungen können daher nur eine Abschätzung sein, ob die Höhe des Kupferpotentials zur Oxidation ausreicht.

Entsprechend Gleichung (35) aus Kapitel II.5. S. 35 läßt sich die Cu^+-Konzentration mit $K_1{}^{I}$ = $2{,}4\cdot10^{10}$ M^{-1} für I = 0,026 M berechnen:

$$[Cu^+] = [Cu^{I}L]/(K_1{}^{I}\cdot[L]) \qquad (67)$$

Die mit Gleichung (65) und (66) sowie den berechneten Konzentrationen gefundenen Einzelpotentiale sind in Tabelle 5 dargestellt. Die Aktivitätskoeffizienten f_1 und f_2 für die Ladung z = 1 und z = 2 wurden dabei nach Gleichung (12) aus Kapitel II.4. S. 24 berechnet (Ionenstärke I = 0,026 M).

Tab. 5 Zeitabhängigkeit der Redoxpotentiale für die Reaktion von $Cu(ClO_4)_2$ mit $Na_2S_2O_3$ in 10^{-3} M $HClO_4$ (I = 0,026 M, T = 25°C)

t/sec	Cu^{2+} /M	Cu^{+} /M	E_{Cu}/V	$S_2O_3^{2-}$ /M	$S_4O_6^{2-}$ /M	$E_{S_2O_3^{2-}}$/V
0	$5,0 \cdot 10^{-4}$	0	-	$2,00 \cdot 10^{-3}$	0	-
0,2	1,29 "	$0,49 \cdot 10^{-11}$	0,580	1,39 "	$0,81 \cdot 10^{-4}$	0,267
1,0	0,70 "	1,17 "	0,541	1,20 "	1,69 "	0,280
2,0	0,46 "	1,47 "	0,525	1,13 "	1,98 "	0,284
3,0	0,35 "	1,60 "	0,516	1,10 "	2,12 "	0,285
4,0	0,29 "	1,69 "	0,509	1,08 "	2,18 "	0,286
5,0	0,24 "	1,74 "	0,504	1,07 "	2,24 "	0,287

Betrachtet man die Standardpotentiale für Cu^{+}/Cu^{2+} und für $S_2O_3^{2-}/S_4O_6^{2-}$, so erscheint die Oxidaton von Thiosulfat durch Kupfer(II) auf den ersten Blick als zumindest unwahrscheinlich. Aufgrund der hohen Stabilität des Kupfer(I)-thiosulfats jedoch wird die Oxidationskraft der Kupfer(II)-ionen enorm gesteigert, was sich auch in den berechneten Einzelpotentialen in Tabelle 5 niederschlägt. Trotz der oben gemachten Einschränkungen, liegen die Potentiale auch nach ca. 90 %igem Umsatz noch weit genug auseinander, um eine Thiosulfatoxidation zu ermöglichen. Man sollte also erwarten, daß nach genügend langer Zeit Kupfer(II) vollständig reduziert wird, was den irreversiblen Charakter der Gesamtreaktion erneut bestätigt.

II.9. Vergleichbare Systeme

Man sollte nun erwarten, daß die Reaktion von Kupfer(II) mit organischen Thiolen zu Mechanismen führt, die mit der Kupfer(II)/Thiosulfatreaktion vergleichbar sind. Aus diesem Grund wurde mit einer Auswahl solcher Thioverbindungen probehalber schnelle Spektren aufgenommen (vergleiche Kapitel II.1. S. 8), um Anhaltspunkte für ein analoges Verhalten zu bekommen.

In Abb. 26 ist das schnelle Spektrum für die Reaktion von Cystein mit Kupfer(II)-sulfat in 10^{-3} M $HClO_4$ zu sehen. Es fällt auf, daß die von

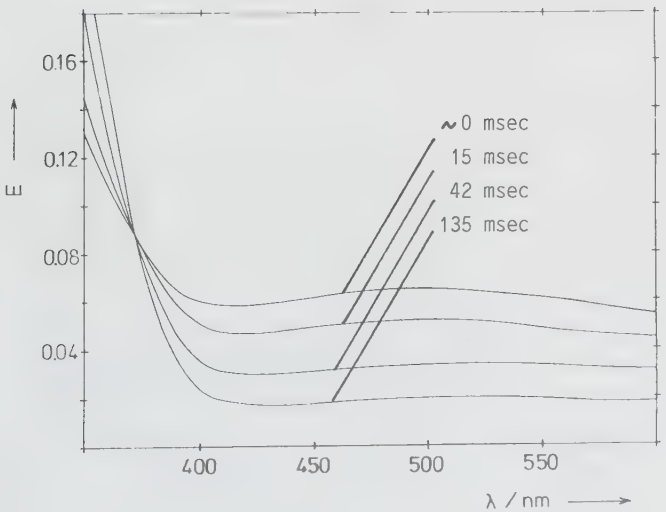


Abb. 26 Zeitabhängige Spektren der Reaktion von $CuSO_4$ mit Cystein; Konzentrationen unmittelbar nach dem Mischen: $5 \cdot 10^{-4}$ M Cu^{2+}, $3 \cdot 10^{-3}$ M Cystein, $1 \cdot 10^{-3}$ M $HClO_4$ (d = 0,33 cm, T = 25°C). Weitere Hinweise siehe Abb. 2, Seite 8

einigen Autoren im basischen beobachtete Bande um 350 nm /23,44/ von Ausläufern einer Bande im UV-Bereich überlagert wird. Messungen mit geringeren Konzentrationen zeigen im Bereich von 280 bis 370 nm ebenfalls nur einen starken Anstieg der Extinktion, welcher eine eventuell vorhandene Absorptionsbande bei 350 nm überdecken würde. Demgegenüber läßt sich um 500 nm eine schwache und ziemlich breite Bande erkennen, welche zugunsten der Absorption im UV sehr schnell verschwindet.

Eine vergleichbare Bande bei 480 nm tritt auch bei der entsprechenden Messung mit Penicillamin auf (siehe Abb. 27). Im Gegensatz zu Cystein erscheint jetzt jedoch zusätzlich eine Absorption bei 360 nm, die Abreaktion erfolgt wieder außerordentlich schnell.

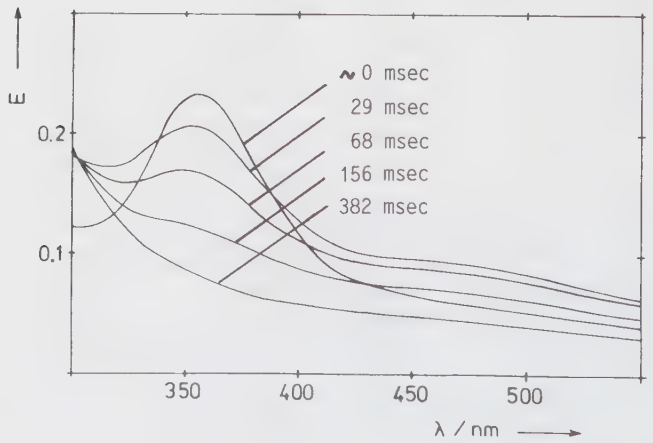


Abb. 27 Zeitabhängige Spektren der Reaktion von $CuSO_4$ mit Penicillamin; Konzentrationen unmittelbar nach dem Mischen: $5 \cdot 10^{-4}$ M Cu^{2+}, $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ M Penicillamin, $1 \cdot 10^{-3}$ M $HClO_4$ (d = 0,33 cm, T = 25°C). Weitere Hinweise siehe Abb. 2, Seite 8

Ein ganz anderes Bild ergibt sich bei der Thioäpfelsäure. Für Kupfer(II)-konzentrationen gleich der Konzentration der Thioäpfelsäure bzw. für Kupfer(II)-überschuß entsteht eine stabile Verbindung, welche bei 510 nm eine hohe Extinktion aufweist. Wie man in Abb. 28 sieht, entwickelt sich die Absorption bei 510 nm auf Kosten einer Absorption bei 355 nm, die Umwandlung ist wieder relativ schnell. Verwendet man nun einen Überschuß an Thioäpfelsäure, so bildet sich wieder die Bande bei 355 nm, die Spezies mit der Extinktion bei 510 nm entsteht jedoch nur noch unwesentlich (siehe Abb. 29). Es erfolgt nun ein in der Geschwindigkeit mit Abb. 27 vergleichbarer Abbau der bei 355 nm absorbierenden Verbindung (ein weitgehend identisches Verhalten hat auch die 2,3-Dimercaptobernsteinsäure).

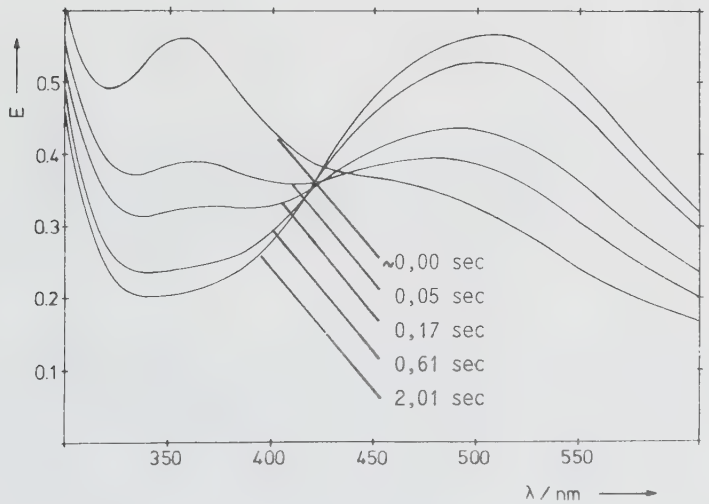


Abb. 28 Zeitabhängige Spektren der Reaktion von $CuSO_4$ mit Thioäpfelsäure; Konzentrationen unmittelbar nach dem Mischen: $2 \cdot 10^{-3}$ M Cu^{2+}, $2 \cdot 10^{-3}$ M Thioäpfelsäure, $1 \cdot 10^{-3}$ M $HClO_4$ (d = 0,33 cm, T = 25°C). Weitere Hinweise siehe Abb. 2, Seite 8

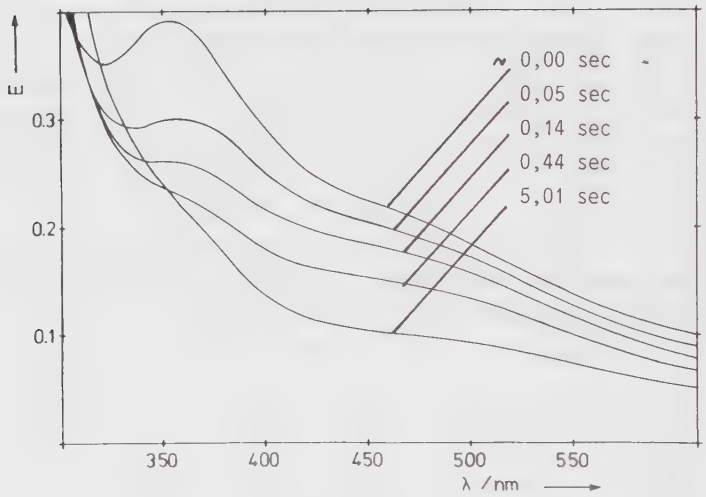


Abb. 29 Zeitabhängige Spektren der Reaktion von $CuSO_4$ mit Thioäpfelsäure; Konzentrationen unmittelbar nach dem Mischen: $1 \cdot 10^{-3}$ M Cu^{2+}, $2 \cdot 10^{-3}$ M Thioäpfelsäure, $1 \cdot 10^{-3}$ M $HClO_4$ (d = 0,33 cm, T = 25°C). Weitere Hinweise siehe Abb. 2, Seite 8

Es scheint also so zu sein, daß in allen drei Fällen ein dem Kupfer(II)-thiosulfat vergleichbarer Komplex entsteht mit einer Absorption um 350 nm (wenn auch bei Cystein dies durch Überlagerung mit einer Bande aus dem UV nicht zu sehen ist). Darüberhinaus tritt bei Cystein und Penicillamin eine schwache Bande um 500 nm auf, welche bei Kupfer(II)/Thiosulfat nicht zu beobachten war. Die Zersetzung der Kupfer(II)-komplexe mit den beiden zuletzt genannten Thiolen scheint erheblich rascher zu erfolgen als bei Kupfer(II)/Thiosulfat (vergleiche Abb. 2 S. 8). Die Zersetzungsgeschwindigkeit bei der Thioäpfelsäure ist zwar vergleichbar mit der Thiosulfatreaktion, hier tritt jedoch eine bei 510 nm absorbierende Verbindung auf, die im Anschluß an diese

Primärreaktion entsteht.

Da in der Literatur die Deutung der bisher angesprochenen Phänomene recht uneinheitlich ist (siehe /37,38,43-47,55,56,61/), wäre eine eingehende Studie dieser Systeme noch immer lohnenswert. Man sollte jedoch damit rechnen, daß jede der zu untersuchenden Thiospezies eine individuelle Betrachtung notwendig macht. So können alle hier untersuchten Beispiele Chelatkomplexe mit Kupfer(II) bilden, wobei bei Cystein und Penicillamin Fünfringe entstehen (Thiolatligand über Schwefel und Stickstoff gebunden, siehe /44,47,61/) und die Thioäpfelsäure sogar als dreizähniger Ligand fungieren kann /56,61/. Dies wird natürlich die Reaktionsweise der einzelnen Thiole mit Kupfer(II) beeinflussen, was z.B. deutlich bei dem unterschiedlichen Verhalten des Penicillamins und der Thioäpfelsäure hervortritt (siehe Abb. 27 bis 29).

Dennoch vertritt F. J. Davis die These /61/ (siehe auch Kapitel II.6. S. 46), daß die Reaktion eines Thiols mit Kupfer(II) nach der Gleichung $2Cu^{II}(SR) \rightleftharpoons 2Cu^{I} + RS\text{-}SR$ über einen $(Cu^{II}SR)_2$-Übergangszustand läuft, bei dem zwei Kupfer(II)-atome durch zwei Thiolatliganden verbrückt sind. Dies ist mit Gleichung (60) S. 47 vergleichbar (SR steht dann für den Thiolatliganden), wobei natürlich wegen der Chelatringbildung bei den hier angesprochenen Thioverbindungen kein $Cu^{II}(SR)_2$ am Übergangskomplex beteiligt sein sollte.

Man kann also festhalten, daß die Ausbildung eines Übergangszustands entsprechend Gleichung (60) S. 47 sowohl bei der Kupfer(II)/Thiosulfat-Reaktion als auch bei der Oxidation eines beliebigen Thiols zum entsprechenden Disulfid eine entscheidende Rolle zu spielen scheint.

III. Das Kupfer(II)/Thiosulfat/N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin-System

III.1. Voruntersuchungen

a) Oxidationsprodukte des p-Phenylendiamins

N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin (PPD) läßt sich wie in Kap. I.1. angesprochen zum Semichinondiimin (SQDI) und Chinondiimin (QDI) oxidieren:

$$\text{PPD} \underset{+e^-}{\overset{-e^-}{\rightleftharpoons}} \text{SQDI} \underset{+e^-}{\overset{-e^-}{\rightleftharpoons}} \text{QDI} \qquad (68)$$

Das Standardredoxpotential bei pH = 3 beträgt für die erste Oxidationsstufe ca. 0,450 V und für die zweite Stufe 0,680 V (siehe Abb. 1, Kapitel I. S. 4), wobei zu beachten ist, daß PPD in zwei Stufen protoniert werden kann (pK_a = 6,54, pK_b = 2,34 /106/). Aufgrund des hohen Redoxpotentials ist es unwahrscheinlich, daß bei der Oxidation mit Kupfer(II)-perchlorat und Natriumthiosulfat QDI entsteht. Dennoch wurden Messungen bei 315 nm durchgeführt, da QDI an dieser Stelle eine starke Extinktion aufweist /130/ (siehe Abb. 30). Um die Konzentration des hier neben PPD ebenfalls absorbierenden Semichinondiimins ($\varepsilon \approx 1{,}8 \cdot 10^4$ cm^{-1} M^{-1} /106/) bestimmen zu können, mußten zusätzliche Messungen bei 610 nm durchgeführt werden. Das bei dieser Wellenlänge ungestört zu beobachtende SQDI (siehe Spektren im Anhang) kann nun mit Hilfe des Extinktionskoeffizienten $\varepsilon = 1{,}3 \cdot 10^4$ cm^{-1} M^{-1} berechnet und die entsprechende SQDI-Extinktion bei 350 nm von der gemessenen Extinktion abgezogen werden. Unter der Annahme, daß kein QDI entsteht, sollten die so ermittelten Werte mit der PPD-Extinktion bei 315 nm übereinstimmen (protonierte sowie unprotonierte Form /130/), welche sich aus der Anfangsextinktion zur Zeit t = 0 der Meßkurve in Abb. 30

unter Berücksichtigung der prozentuellen Abnahme aufgrund der SQDI-Produktion berechnet.

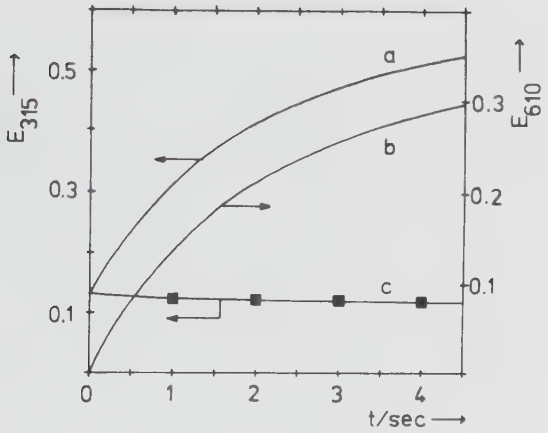


Abb. 30 Meßkurve a bei 315nm und b bei 610nm für die Reaktion von 10^{-4}M $Cu(ClO_4)_2$, $2 \cdot 10^{-4}$M $Na_2S_2O_3$ und $5 \cdot 10^{-4}$M PPD in $5 \cdot 10^{-4}$M $HClO_4$ (d = 0,427 cm, I = 0,1 M, T = 25°C); Kurve c resultiert aus Kurve a nach Abzug der SQDI-Extinktionswerte bei 315 nm (berechenbar aus b mit den Extinktionskoeffizienten bei 610 nm von $1,3 \cdot 10^4$ cm^{-1} M^{-1} und 315 nm von $1,8 \cdot 10^4$ cm^{-1} M^{-1}); Die berechneten PPD-Extinktionen (■) bei 315 nm ergeben sich aus der prozentuellen Abnahme der PPD-Konzentration aufgrund der SQDI-Produktion.

Wie Abb. 30 zeigt, ist das auch der Fall. Bei einer auch nur geringen QDI-Bildung würde die Kurve (c) auf jeden Fall höher liegen, eine Weiteroxidation des Semichinondiimins kann also ausgeschlossen werden. Dies war auch zu erwarten, da die Symproportionierungskonstante für die Reaktion PPD + QDI $\rightleftarrows$ 2SQDI bei $1,2 \cdot 10^7$ liegt /130/, eventuell entstandenes QDI würde also sofort mit PPD zu SQDI zurückverwandelt werden.

b) Oxidation mit Kupfer(II)-perchlorat

Eine Oxidation von p-Phenylendiamin mit Kupfer(II)-perchlorat sollte von den Redoxpotentialen her nicht möglich sein (siehe Abb. 1 S. 4). In der Tat sieht man auch bei 610 nm eine nur geringe SQDI-Bildung, wie Abb. 31 zeigt. Die ebenfalls in der Abbildung dargestellte Oxidation bei Gegenwart von Thiosulfat ergibt dagegen erheblich höhere Konzentrationen an Semichinondiimin, was um so verwunderlicher ist, da man von Thiosulfat eher eine Reduktionswirkung erwarten sollte (tatsächlich verläuft eine solche Reduktion nur mit Chinondiimin verhältnismäßig rasch, nicht dagegen mit SQDI /106/). Eine Erklärung für dieses eigentümliche Verhalten liegt in der Anhebung des Cu^{2+}/Cu^{+}-Potentials, was schon in Kapitel II.8. S. 51 gezeigt werden konnte.

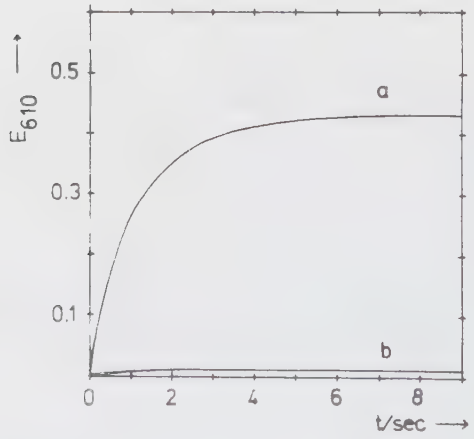


Abb. 31 Meßkurve a bei 610 nm für die Reaktion von 10^{-4} M $Cu(ClO_4)_2$ mit $2 \cdot 10^{-4}$ M $Na_2S_2O_3$ und 10^{-3} M PPD, sowie die entsprechende Meßkurve b nach Weglassen des Thiosulfats
(pH = 3,1, I = 0,1 M, d = 0,427 cm, T = 25°C)

III.2. Vorschlag möglicher Mechanismen

Mit den bisher gemachten Beobachtungen wurde wie schon von K. Schütz und U. Nickel /131,106/ angenommen, daß wie in Gleichung (69) zu sehen $Cu^{II}(S_2O_3)$ unprotoniertes PPD angreift, wobei Semichinondiimin und $Cu^{I}(S_2O_3)^-$ entstehen (Abkürzungen siehe Kap. II.5.). Da N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin wegen sterischer Hinderung nur schwer an Metallionen koordiniert werden kann (siehe /34/), wurde die Bildung eines Kupfer(II)-komplexes mit PPD nicht berücksichtigt.

$$Cu^{II}L + PPD \underset{}{\overset{K_3}{\rightleftharpoons}} Cu^{I}L + SQDI \qquad (69)$$

Ein Angriff des ebenfalls entstehenden $Cu^{II}(S_2O_3)_2^{2-}$ ist natürlich gleichermaßen denkbar, wobei $Cu^{I}(S_2O_3)_2^{3-}$ entsteht:

$$Cu^{II}L_2 + PPD \underset{}{\overset{K_4}{\rightleftharpoons}} Cu^{I}L_2 + SQDI \qquad (70)$$

$Cu^{I}L_2$ wird im Anschluß an Reaktion (70) über ein Komplexgleichgewicht nahezu vollständig in $Cu^{I}L$ umgewandelt, wie schon in Kapitel II.7. S. 49.

Daß es sich bei Reaktion (69) bzw. (70) wirklich um ein Gleichgewicht handelt, kann durch eine Auftragung der maximal gebildeten SQDI-Menge gegen die Kupfer(II)-konzentration $[Cu]_0$ zur Zeit t = 0 gezeigt werden (Abb. 32). Auch bei 5fachem Thiosulfatüberschuß bildet sich nur ca. 80% der durch die Kupferoxidation möglichen Menge an SQDI und bei entsprechendem Kupferüberschuß ca. 72% (da Cu^+ als $Cu^{I}L$ vorliegt, kann im zweiten Fall die SQDI-Menge höchstens gleich der $S_2O_3^{2-}$-Menge sein). Die direkte Reduktion von Kupfer(II)-ionen mit Natriumthiosulfat verläuft gegenüber der Semichinondiiminbildung relativ langsam. Aus diesem Grund wurde in den folgenden Kapiteln vorerst darauf verzichtet, diese Reaktion bei den Auswertungen zu berücksichtigen.

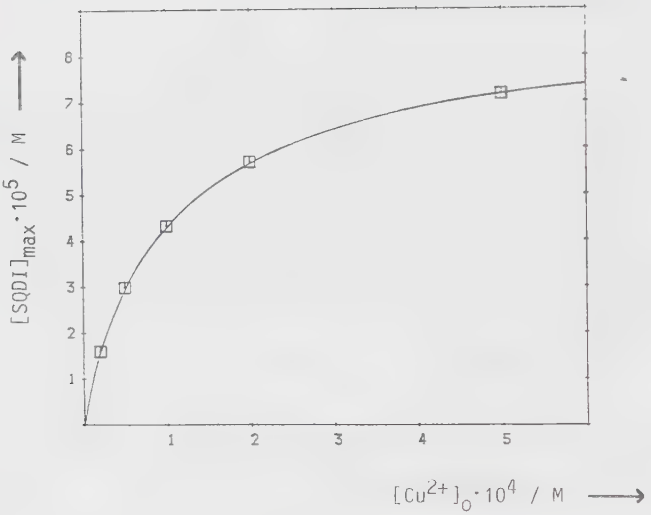


Abb. 32 Maximalkonzentration an SQDI, welches durch Oxidation von $5 \cdot 10^{-4}$ M N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin mit verschiedenen $Cu(ClO_4)_2$-Anfangskonzentrationen und 10^{-4} M $Na_2S_2O_3$ entsteht ($[HClO_4] = 5 \cdot 10^{-4}$ M, I = 0,1 M)

III.3. pH-Abhängigkeit

Da die Protonierungskonstanten für PPD bei Ionenstärke I = 0 bekannt sind /106/, lassen sich deren Werte für die bei den folgenden Messungen durchweg verwendeten Ionenstärke I = 0,1 M abschätzen:

$$PPDH^+ + H^+ \rightleftharpoons PPDH_2^{2+} \quad (72)$$

mit: $K_a = [PPDH^+]/([PPD] \cdot [H^+])$ (73)

$K_b = [PPDH_2^{2+}]/([PPDH^+] \cdot [H^+])$ (74)

wobei für I = 0: $K_a = 3{,}5 \cdot 10^6\ M^{-1}$

$K_b = 220\ M^{-1}$

Für K_a sollte man erwarten, daß eine nur geringe Ionenstärkeabhängigkeit auftritt. Demgegenüber ergibt sich für K_b bei I = 0,1 M mit Hilfe von Gleichung (12) aus Kapitel II.4. S. 24: $K_b = 365\ M^{-1}$.

a) pH-Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit

Zur Zeit t = 0 kann man die Rückreaktion in Gleichung (69) vernachlässigen (zur Anfangsgeschwindigkeitsmethode siehe auch Kapitel V.2.b)):

$$PPD + Cu^{II}L \xrightarrow{k_3} SQDI + Cu^{I}L \quad (75)$$

bzw.: $$PPD + Cu^{II}L_2 \xrightarrow{k_4} SQDI + Cu^{I}L_2 \quad (76)$$

Die Entstehungsgeschwindigkeit des bei 610 nm absorbierenden Semichinondiimins beträgt also:

$$(d[SQDI]/dt)_o = k_3 \cdot [PPD]_o \cdot [Cu^{II}L]_o \quad (77)$$

und falls die Reaktion mit $Cu^{II}L_2$ stattfindet:

$$(d[SQDI]/dt)_o = k_4 \cdot [PPD]_o \cdot [Cu^{II}L_2]_o \quad (78)$$

Die aktuelle Konzentration an unprotoniertem PPD ergibt sich dabei aus der Gesamtkonzentration $[PPD]_{ges}$ zu:

$$[PPD] = [PPD]_{ges}/(1 + K_a \cdot [H^+] + K_a \cdot K_b [H^+]^2) = [PPD]_{ges}/r \quad (79)$$

Da $lg(K_b) = 2{,}56$, kann man für Gleichung (79) folgende Grenzfälle betrachten:

$$\text{Für } pH \ll 2{,}56 \text{ gilt: } r = 1 + K_a[H^+] + K_a \cdot K_b [H^+]^2 \approx K_a \cdot K_b [H^+]^2 \quad (80)$$

$$(2{,}56+0{,}5) < pH < (6{,}54-0{,}5): \quad r \approx K_a[H^+] \quad (81)$$

Mit Gleichung (80) wird aus (77) für $pH \ll 2{,}56$:

$$lg(d[SQDI]/dt)_o = lg(k_3 \cdot [PPD]_{ges} \cdot [Cu^{II}L])_o - lg(K_a \cdot K_b) - 2 \cdot lg[H^+] \quad (82)$$

und für $(2{,}56+0{,}5) < pH < (6{,}54-0{,}5)$ mit (81):

$$lg(d[SQDI]/dt)_o = lg(k_3 \cdot [PPD]_{ges} \cdot [Cu^{II}L]_o) - lg(K_a) - lg[H^+] \quad (83)$$

Eine Auftragung von $lg(d[SQDI]/dt)_o$ gegen $-lg[H^+]$ sollte also zwei Geraden mit der Steigung $m = 2$ für $-lg[H^+] \ll 2{,}56$ und $m = 1$ für $(2{,}56+0{,}5) < -lg[H^+] < (2{,}56-0{,}5)$ als Asymptoten besitzen. Da die Messungen nur im pH-Bereich von 2,0 bis 3,3 durchgeführt werden konnten, befindet man sich genau am Schnittpunkt der Asymptoten (zur Einschränkung des meßbaren pH-Bereichs siehe Kapitel II.4. S. 21). Man erhält dann eine leicht gekrümmte Kurve mit einer Steigung von ungefähr 1,5, wie Abb. 33 sehr schön zeigt.

Da nur die PPD-Konzentration vom pH-Wert abhängt, nicht jedoch die $Cu^{II}L$- bzw. $Cu^{II}L_2$-Konzentration, ist keine Unterscheidung der beiden Mechanismen nach Gleichung (75) und (76) möglich. Sehr wohl möglich ist jedoch die Aussage, daß die Reaktion mit protoniertem PPD vernachläs-

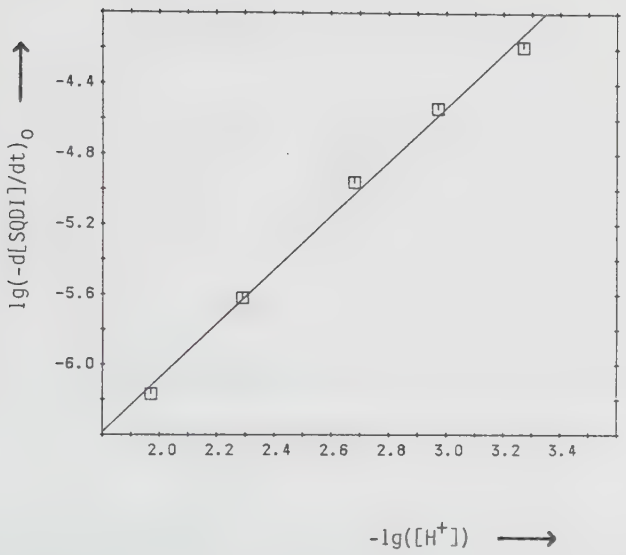


Abb. 33 Abhängigkeit der SQDI-Bildungsgeschwindigkeit zur Zeit t = 0 von der H^+-Konzentration, eingestellt mit $HClO_4$ ($[Cu^{2+}]_o$ = 10^{-4} M, $[S_2O_3^{2-}]_o$ = $2 \cdot 10^{-4}$ M, $[PPD]_o$ = $5 \cdot 10^{-4}$ M, I = 0,1 M T = 25°C)

sigbar ist, die in Kapitel III.2. S. 61 gemachte Annahme, daß nur unprotoniertes p- Phenylendiamin reagiert, kann also bestätigt werden.

Mit Gleichung (75) bzw. (76) lassen sich natürlich auch die Geschwindigkeitskonstanten k_3 und k_4 ermitteln. Eine Auftragung von $(d[SQDI]/dt)_o$ gegen die PPD-Konzentration zur Zeit t = 0 ergibt $k_3 = (4{,}5+/-0{,}5) \cdot 10^7\ M^{-1}\ sec^{-1}$ und $k_4 = (4{,}9+/-0{,}5) \cdot 10^8\ M^{-1}\ sec^{-1}$ (siehe Abb. 34). Die $Cu^{II}L$- und $Cu^{II}L_2$-Konzentrationen zur Zeit t = 0 wurden dabei wie in Kapitel II.4. berechnet (siehe Seite 22).

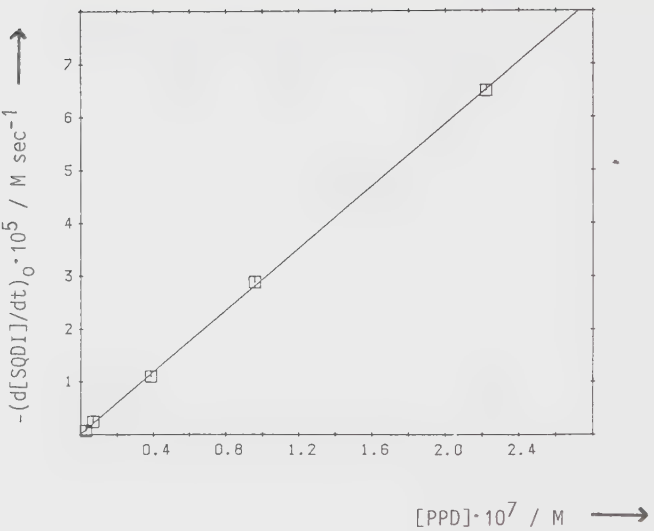


Abb. 34 Abhängigkeit der SQDI-Bildungsgeschwindigkeit zur Zeit t = 0 von der PPD-Konzentration für verschiedene pH-Werte (sonstige Angaben siehe Abb. 33)

pH : 2,1 2,4 2,8 3,1 3,4

b) Abhängigkeit des SQDI-Maximums vom pH-Wert

Ausschlaggebend ist hier das Gleichgewicht aus Gleichung (69) bzw. (70) (Seite 61), woraus folgt:

$$K_3 = [SQDI] \cdot [Cu^{I}L] / ([Cu^{II}L] \cdot [PPD]) \qquad (84)$$

$$K_4 = [SQDI]\cdot[Cu^{I}L_2]/([Cu^{II}L_2]\cdot[PPD]) =$$

$$= K_2^{I}\cdot[SQDI]\cdot[Cu^{I}L]/(K_2\cdot[Cu^{II}L]\cdot[PPD]) \quad (85)$$

Da man wieder annehmen kann, daß die SQDI-Konzentration gleich der $Cu^{I}L$-Konzentration ist, wird daraus:

$$[SQDI]^2 = K_3\cdot[Cu^{II}L]\cdot[PPD] \quad (86)$$

$$[SQDI]^2 = K_4\cdot(K_2/K_2^{I})\cdot[Cu^{II}L]\cdot[PPD] \quad (87)$$

wobei mit r aus Gleichung (79) S. 64:

$$[PPD] = ([PPD]_{ges} - [SQDI])/r \quad (88)$$

Wie schon in Kapitel II.7. S. 49 soll im Gleichgewicht reduziertes Kupfer ausschließlich als $Cu^{I}L$ vorliegen. Da $[Cu^{I}L] = [SQDI]$, vermindert sich die Kupfer(II)-gesamtmenge um die nach Einstellung des Gleichgewichts gemessene SQDI-Menge. Mit diesem Wert kann man nun wieder wie in Kapitel II.4. S. 22 die $Cu^{II}L$-Konzentration berechnen.

Eine Auftragung von $[SQDI]^2$ gegen $([CuL]\cdot[PPD])$ sollte entsprechend der obigen Ableitung eine Gerade mit der Steigung K_3 bzw. $K_4(K_2/K_2^{I})$ ergeben. Wie in Abb. 35 zu sehen ist, stimmt dies trotz der gemachten Vernachlässigungen recht gut, die Steigung der Geraden beträgt $(2,1+/-0,4)\cdot10^4$.

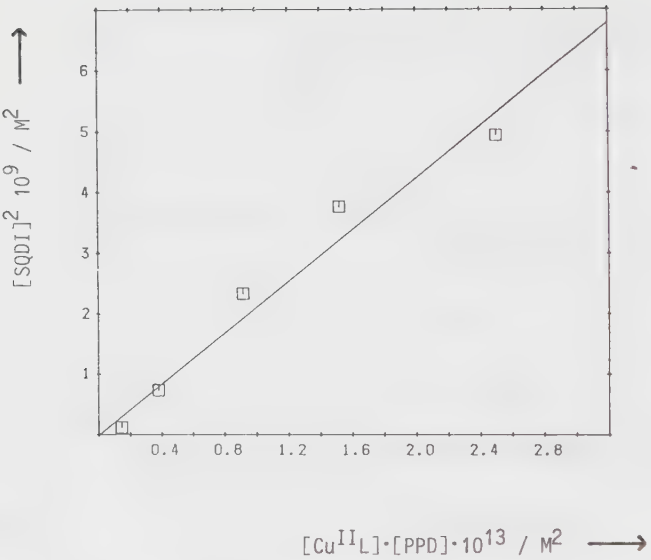


Abb. 35 Auftragung nach Gleichung (86) unter Annahme der Gleichgewichtseinstellung nach (69) für verschiedene mit $HClO_4$ eingestellte pH-Werte ($[Cu^{2+}]_0 = 10^{-4}$ M, $[S_2O_3^{2-}]_0 = 2 \cdot 10^{-4}$ M, $[PPD]_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ M, I = 0,1 M, T = 25°C)

pH: 2,1 2,4 2,8 3,1 3,4

III.4. Variation der p-Phenylendiaminkonzentration

Auch hier gelten wieder die Reaktionsgleichungen (75) bzw. (76) aus Kapitel III.3. S. 63 und für die Anfangsgeschwindigkeit erhält man:

$$(d[SQDI]/dt)_0 = k_3 \cdot [Cu^{II}L]_0 \cdot [PPD]_0 \qquad (89)$$

bzw.: $$(d[SQDI]/dt)_0 = k_4 \cdot [Cu^{II}L_2]_0 \cdot [PPD]_0 \qquad (90)$$

Eine Auftragung von $(d[SQDI]/dt)_0$ gegen die PPD-Konzentration zur Zeit t = 0 (siehe Abb. 36) wird wie im letzten Kapitel keine Unterscheidung der beiden Mechanismen zulassen, da nur die PPD-Konzentration variiert wurde, nicht jedoch die Kupfer- bzw. Thiosulfatkonzentration.

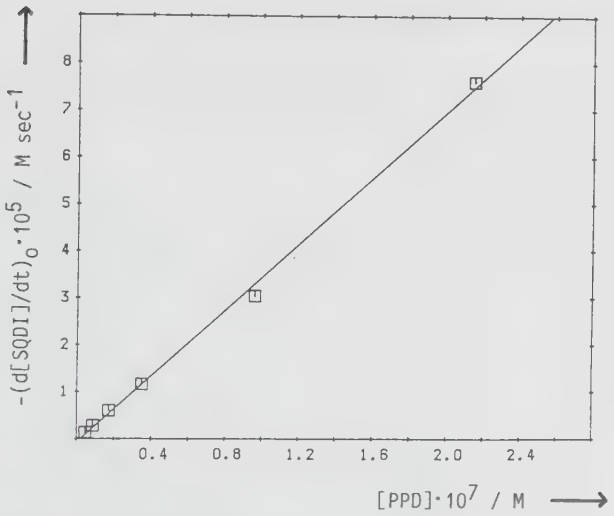


Abb. 36 Abhängigkeit der SQDI-Bildungsgeschwindigkeit zur Zeit t = 0 bei verschiedenen PPD-Anfangskonzentrationen ($[Cu^{2+}]_0$ = 10^{-4} M, $[S_2O_3^{2-}]_0$ = $2 \cdot 10^{-4}$ M, I = 0,1 M, T = 25°C)

$[PPD]_{ges} \cdot 10^4$ / M:	0,25	0,5	1	2	5	10

Aus Abb. 36 ergibt sich: $k_3 = (5{,}3 \pm 0{,}5) \cdot 10^7$ M^{-1} sec^{-1}

oder: $k_4 = (6{,}0 \pm 0{,}5) \cdot 10^8$ M^{-1} sec^{-1}

Ein ähnliches Ergebnis liefert die Auswertung der SQDI-Maximalwerte. Da hier gleiche Verhältnisse wie in Kapitel III.3. vorliegen, braucht auf

die Ableitung der Gleichungen (91) und (92) nicht näher eingegangen werden:

$$[SQDI]^2 = K_3 \cdot [Cu^{II}L] \cdot [PPD] \qquad (91)$$

oder: $$[SQDI]^2 = K_4 \cdot (K_2/K_2^I) \cdot [Cu^{II}L] \cdot [PPD] \qquad (92)$$

Aus der $[SQDI]^2$ gegen $([Cu^{II}L] \cdot [PPD])$-Auftragung in Abb. 37 ergibt sich eine Steigung von $(2{,}2+/-0{,}4) \cdot 10^4$ (= K_3).

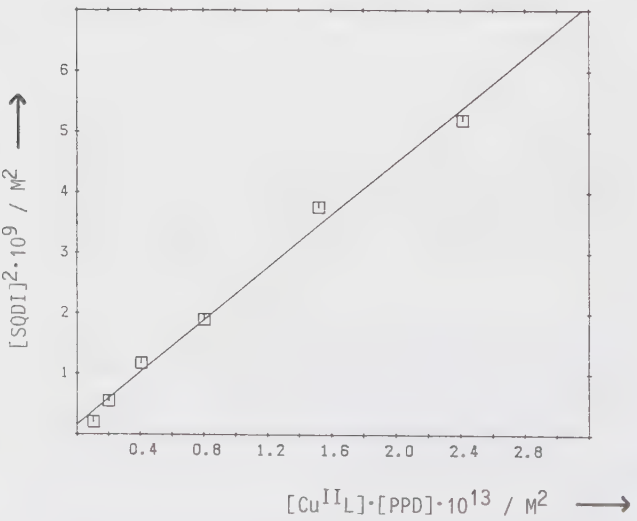


Abb. 37 Auftragung nach Gleichung (86) unter Annahme der Gleichgewichtseinstellung nach (69) für verschiedene mit PPD-Gesamtkonzentrationen ($[Cu^{2+}]_o = 10^{-4}$ M, $[S_2O_3^{2-}]_o = 2 \cdot 10^{-4}$ M, I = 0,1 M, T = 25°C)

$[PPD]_{ges} \cdot 10^4$ / M: 0,25 0,5 1 2 5 10

III.5. Variation der Kupfer- und Thiosulfatkonzentration

Es gilt wieder: $(d[SQDI]/dt)_o = k_3 \cdot [Cu^{II}L]_o \cdot [PPD]_o$ (93)

oder: $(d[SQDI]/dt)_o = k_4 \cdot [Cu^{II}L_2]_o \cdot [PPD]_o$ (94)

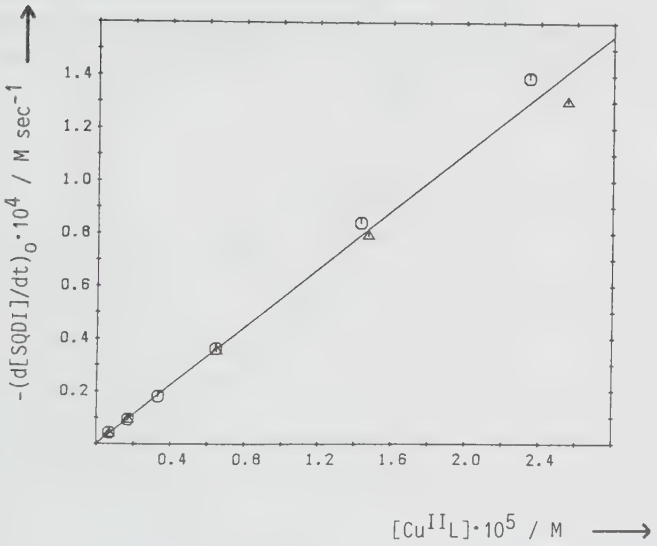


Abb. 38 Abhängigkeit der SQDI-Bildungsgeschwindigkeit zur Zeit t = 0 von der Cu^{II}-Anfangskonzentration bei Kupfer(II)- (△) und Thiosulfatvariation (Ⓣ)
($[PPD]_{ges} = 5 \cdot 10^{-4}$M, $[HClO_4] = 5 \cdot 10^{-4}$M, I = 0,1M, T = 25°C)

Kupfer(II)-Variation ($[S_2O_3^{2-}]_o = 10^{-4}$ M):
$[Cu^{2+}]_o \cdot 10^4$/M = 0,2 0,5 1 2 5 10

$S_2O_3^{2-}$-Variation ($[Cu^{2+}]_o = 10^{-4}$):
$[S_2O_3^{2-}]_o \; 10^4$/M = 0,2 0,5 1 2 5 10

Bei den Meßreihen für das vorliegende Kapitel wurden die Kupfer- und Thiosulfat-Anfangskonzentrationen variiert, es liegt also nahe, für Gleichung (93) eine Auftragung der Anfangsgeschwindigkeit gegen die $Cu^{II}(S_2O_3)$-Konzentration zu wählen (siehe Abb. 38). Die Geschwindigkeitskonstante k_3, welche aus der Steigung ermittelt wurde, hat hier den Wert $(4{,}9+/-0{,}5)\cdot 10^7\ M^{-1}\ sec^{-1}$.

Die entsprechende Kurve für Gleichung (94) zeigt nun, daß eine Reaktion von $Cu^{II}L_2$ mit PPD nicht vorliegen kann. Statt der erwarteten Geraden weichen die Meßreihen für Kupfer- bzw. Thiosulfatvariation stark voneinander ab, wie in Abb. 39 zu sehen ist.

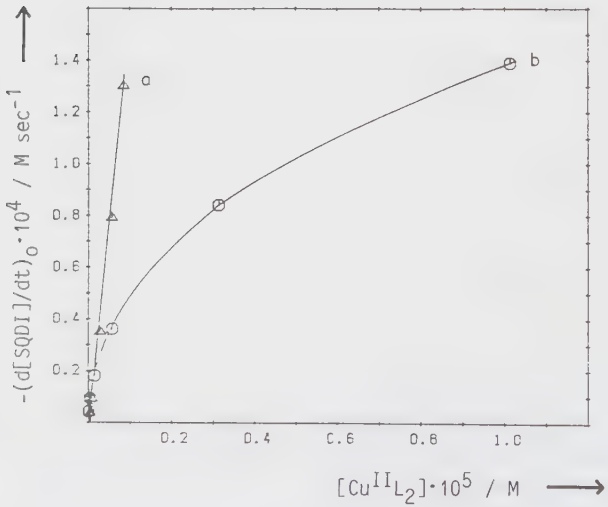


Abb. 39 Abhängigkeit der SQDI-Bildungsgeschwindigkeit zur Zeit t = 0 von der $Cu^{II}L$-Anfangskonzentration bei $Cu(ClO_4)_2$- (△) und $S_2O_3^{2-}$-Variation (○) (Konzentrationsangaben und Meßbedingungen siehe Abb. 38)

Eine Auswertung des SQDI-Maximums braucht daher nur noch für den Mechanismus nach Gleichung (69) S. 61 vorgenommen werden, wobei wie schon mehrmals gezeigt wurde gilt:

$$[SQDI]^2 = K_3 \cdot [Cu^{II}L] \cdot [PPD] \qquad (95)$$

Die Auftragung von $[SQDI]^2$ gegen $([Cu^{II}L] \cdot [PPD])$ in Abb. 40 zeigt wieder, daß die Reaktion von $Cu^{II}(S_2O_3)$ mit p-Phenylendiamin ein Gleichgewicht ergibt, wobei die aus der Darstellung ermittelte Gleichgewichtskonstante $(1{,}8+/-0{,}4) \cdot 10^4$ beträgt.

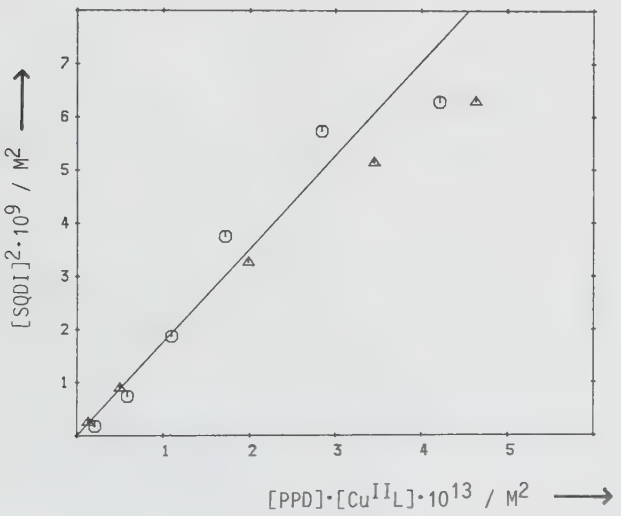


Abb. 40 Auftragung nach Gleichung (95) unter Annahme der Gleichgewichtseinstellung nach Gleichung (69) bei Kupfer- (△) und Thiosulfatvariation (Ⓣ)
(Konzentrationsangaben und Meßbedingungen siehe Abb. 38)

Dieses Ergebnis legt natürlich die Vermutung nahe, das der Angriff des p-Phenylendiamins am $Cu^{II}(S_2O_3)$-Komplex nicht über einen Outer-sphere-Mechanismus laufen kann, denn dann sollte dies in gleicher Weise bei $Cu^{II}(S_2O_3)_2^{2-}$ möglich sein. Als organisches Amin kann PPD jedoch im Übergangszustand mit Kupfer(II)-thiosulfat eine instabile Komplexverbindung eingehen (siehe auch /34/), die nach dem Elektronenübergang sofort wieder zerfällt. $Cu^{II}(S_2O_3)_2^{2-}$ in der zu erwartenden trans-Form (siehe Kapitel II.6. S. 47) wird demgegenüber nicht in der Lage sein, PPD zu oxidieren, da hier das Kupferatom von den beiden Thiosulfatliganden vollständig abgeschirmt wird. Der Aminogruppe des p-Phenylendiamin mit ihren sperrigen Methylresten wird es daher nicht gelingen, sich dem Kupfer so weit zu nähern, damit es zu einer Orbitalüberlappung kommt.

Beim $Cu^{II}(S_2O_3)$ liegen keine vergleichbaren sterischen Hinderungen durch Thiosulfatliganden vor, es kann also kurzzeitig zu einer lockeren Komplexbildung im Übergangszustand kommen (die Stabilität dieses Übergangskomplexes wird natürlich wegen der beiden Methylgruppen im Vergleich zu einer entsprechenden Komplexierung mit einem unsubstituierten Amin erheblich geringer sein). Da Kupfer(I)-komplexe meist tetraedrische Struktur besitzen /126/, wird sich nach dem Elektronenübergang die Ligandensphäre des Kupfer(I)-thiosulfations umordnen, was zu einer raschen Abspaltung des Semichinondiimins führen dürfte (abgesehen von der sterischen Hinderung wird eine Wechselwirkung des harten Stickstoffatoms mit dem weichen Cu^+ nach der HSAB-Theorie sicherlich sehr ungünstig sein).

III.6. Zusammenfassung der Konstanten

Die bisherigen Ergebnisse bestätigen unabhängig voneinander recht gut die Annahme eines Gleichgewichts nach Gleichung (96):

$$Cu^{II}L + PPD \underset{}{\overset{K_3}{\rightleftharpoons}} Cu^{I}L + SQDI \qquad (96)$$

mit: $K_3 = k_3/k_{-3} = [SQDI]\cdot[Cu^{I}L]/([Cu^{II}L]\cdot[PPD])$ (97)

In Tabelle 6 wurden noch einmal alle bisher ermittelten Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten für obige Reaktion zusammengefaßt, wobei sich Konstante k_{-3} nach Gleichung (97) berechnet.

Tab. 6 Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion von Kupfer(II)-perchlorat mit Natriumthiosulfat und p-Phenylendiamin in 10^{-3} M $HClO_4$ (I = 0,1 M, T = 25°C)

Art der Messung	$k_3/M^{-1}sec^{-1}$	$k_{-3}/M^{-1}sec^{-1}$	K_3
pH-Variation	$4,5\cdot10^7$	$2,1\cdot10^3$	$2.1\cdot10^4$
PPD-Variation	$5,3\cdot10^7$	$2,4\cdot10^3$	$2,2\cdot10^4$
Cu/L-Variation	$4,9\cdot10^7$	$2,7\cdot10^3$	$1,8\cdot10^4$
Mittelwert	$(4,9+/-0,5)\cdot10^7$	$2,4\cdot10^3$	$(2,0+/-0,4)\cdot10^4$

III.7. Simulation der Meßkurven

Wie schon in Kapitel II.7. S. 48 wurden auch die Meßkurven der Reaktion von Kupfer(II)-perchlorat mit p-Phenylendiamin bei Anwesenheit von Natriumthiosulfat simuliert, wobei der folgende Mechanismus zugrunde lag:

$$Cu^{II} + L \underset{}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} Cu^{II}L \qquad (98)$$

$$Cu^{II}L + L \xrightleftharpoons{K_2} Cu^{II}L_2 \qquad (99)$$

$$Cu^{II}L + Cu^{II}L_2 \xrightarrow{k} Cu^{I}L + Cu^{I}(L\text{-}L) \qquad (100)$$

$$Cu^{I}(L\text{-}L) + L \xrightarrow{k_{diff}} Cu^{I}L + L\text{-}L \qquad (101)$$

$$PPD + H^+ \xrightleftharpoons{K_a} PPDH^+ \qquad (102)$$

$$PPDH^+ + H^+ \xrightleftharpoons{K_b} PPDH_2^{2+} \qquad (103)$$

mit $K_3 = k_3/k_{-3}$:

$$PPD + Cu^{II}L \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} Cu^{I}L + SQDI \qquad (104)$$

Die zur Simulation verwendeten Konstanten sind in Tabelle 6 und 7 zu finden, wobei die Einstellung der vor- bzw. nachgelagerten Gleichgewichte als sehr schnell angenommen wurde. Einige Beispiele für simulierte Meßkurven für verschiedene k_3 sind in Abb. 41 dargestellt.

Der in den vorangegangenen Kapiteln angenommene Mechanismus läßt sich also auch durch Simulation bestätigen. Dabei zeigt sich, daß ein Weglassen der Reaktion nach Gleichung (100) bei der Simulation nur sehr geringe Änderungen im Kurvenverlauf bewirkt. Die in Kapitel III.2. S. 61 gemachte Vernachlässigung dieser Reaktion war also berechtigt: Die Zersetzung der Kupfer(II)-thiosulfatkomplexe spielt bei der SQDI-Bildung kaum eine Rolle, zumindest solange die Thiosulfatkonzentration nicht sehr viel größer als die Kupfer(II)-konzentration ist (schnelle Selbstzersetzung der gebildeten kupfer(II)-thiosulfatkomplexe und darüberhinaus Reduktion von Chinondiimin und damit auch von SQDI, siehe auch Kapitel III.1.b) S. 60 sowie Kapitel III.9. S. 79).

Tab. 7 Zur Simulation verwendete Konstanten für die Reaktion von Kupfer(II)-perchlorat mit Natriumthiosulfat und p-Phenylendiamin in $5 \cdot 10^{-4}$ M $HClO_4$ (I = 0,1 M, T = 25°C). Werte für k_3 siehe unter Abb. 41

K_1/M^{-1}	K_2/M^{-1}	$k/M^{-1} \cdot sec^{-1}$	$k_{diff}/M^{-1} \cdot sec^{-1}$	K_a/M^{-1}	K_b/M^{-1}
360	460	$2{,}2 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^9$	$3{,}6 \cdot 10^6$	365

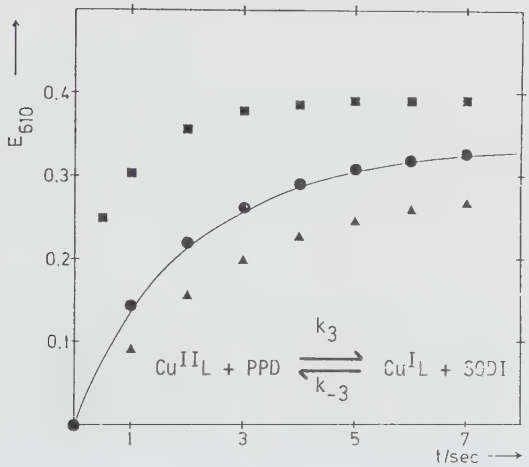


Abb. 41 Meßkurve bei 610 nm für die Entstehung von Semichinondiimin bei der Reaktion von 10^{-4} M $Cu(ClO_4)_2$ mit $5 \cdot 10^{-4}$ M PPD in Anwesenheit von $2 \cdot 10^{-4}$ M $Na_2S_2O_3$ ($[HClO_4] = 5 \cdot 10^{-4}$ M, I = 0,1 M, d = 0,427 cm, T = 25°C), sowie durch Simulation für verschiedene k_3 - Werte

$k_3 \cdot 10^7 / M^{-1} sec^{-1}$	2,5	4,9	10,0
Symbol	▲	●	■

III.8. Redoxpotentiale

Wie in Kapitel II.8. kann nach Berechnung der Konzentrationen aller Reaktionspartner mit Hilfe der Meßkurvensimulation (siehe letztes Kapitel) zu jedem Zeitpunkt der Messung das Einzelpotential für das Redoxpaar Cu^{+}/Cu^{2+} bzw. PPD/SQDI angegeben werden. Im Falle des Kupfers geschieht dies wieder mit Gleichung (65) (siehe Kapitel II.8. S. 51), während für p-Phenylendiamin gilt:

$$E_{PPD/SQDI} = E_{PPD/SQDI}^{O} + (RT/F)\ln([SQDI]\cdot f_1/[PPD]) \qquad (105)$$

wobei sich der Aktivitätskoeffizent f_1 für die Ladung z = 1 und die Ionenstärke I = 0,1 M nach Gleichung (12) aus Kapitel II.4. S. 24 ergibt und E_{PPD}^{O} = 0,244 V /106/ (in Gleichung (105) muß die Konzentration an unprotoniertem PPD eingesetzt werden; die pH-Abhängigkeit entsprechend Abb. 1 S. 4 ergibt sich dann über die Protonierungsgleichgewichte von PPD nach Gl. (71) und (72) S. 62).

In Tabelle 8 wurden nun die Einzelpotentiale bei verschiedenen Reaktionszeiten mit den entsprechenden Konzentrationen aufgetragen. Man sollte erwarten, daß die Potentialwerte von Kupfer und p-Phenylendiamin nach Einstellung des Gleichgewichts identisch sind. Es ergibt sich jedoch ein Unterschied von ca. 95 mV, wie in Tabelle 8 zu sehen ist. Der Grund hierfür könnte an der Komplexbildungskonstante für $Cu^{I}(S_2O_3)^{-}$ liegen, welche demnach in der Literatur zu hoch angegeben wird /67/. Der Wert für die Komplexbildungskonstante von $Cu^{I}(S_2O_3)^{-}$ sollte aus diesem Grund statt $4{,}5\cdot10^{10}$ M^{-1} ungefähr $1{,}1\cdot10^{9}$ M^{-1} betragen (I = 0). Für die vorliegende Arbeit wirkt sich dies jedoch nur wenig aus, da nach wie vor Kupfer(I) fast ausschließlich als $Cu^{I}(S_2O_3)^{-}$ vorliegen wird.

Tab. 8 Zeitabhängigkeit der Redoxpotentiale für die Reaktion von $Cu(ClO_4)_2$ mit $2 \cdot 10^{-4}$ M $Na_2S_2O_3$ und PPD in 10^{-3} M $HClO_4$ (I = 0,1 M, T = 25°C)

t/sec	Cu^{2+} /M	Cu^{+} /M	E_{Cu}/V	SQDI /M	PPD /M	E_{PPD}/V
0	$1,0 \cdot 10^{-4}$	0	-	0	$5,00 \cdot 10^{-4}$	-
0,5	0,78 "	$0,56 \cdot 10^{-11}$	0,556	$1,64 \cdot 10^{-5}$	$1,16 \cdot 10^{-7}$	0,364
1,0	0,67 "	1,03 "	0,536	2,83 "	1,11 "	0,379
2,0	0,54 "	1,72 "	0,517	4,31 "	1,05 "	0,391
3,0	0,46 "	2,13 "	0,508	5,11 "	1,02 "	0,397
4,0	0,42 "	2,40 "	0,502	5,54 "	1,00 "	0,399
6,0	0,39 "	2,61 "	0,498	5,91 "	0,99 "	0,401
8,0	0,38 "	2,68 "	0,497	6,00 "	0,99 "	0,402
10,0	0,38 "	2,68 "	0,497	6,01 "	0,99 "	0,402

III.9. Die Reduktion von Semichinondiimin

Wie schon in Kapitel III.1. S. 60 angedeutet, kann Thiosulfat nur das QDI hinreichend schnell reduzieren /106/. Man beobachtet jedoch auch bei SQDI eine sehr langsame Reduktion, vor allem bei höheren H^+-Konzentrationen. Ein Grund hierfür könnte die Disproportionierung

von SQDI nach Gleichung (106) sein:

$$SQDI + SQDI \rightleftharpoons PPD + QDI \qquad (106)$$

Da die Disproportionierungskonstante für diese Reaktion bei $8{,}3 \cdot 10^{-8}$ liegt /130/, befindet sich das Gleichgewicht ganz auf der Seite des Semichinondiimins. Sinkt der pH-Wert, so wird PPD protoniert und somit das Gleichgewicht zum QDI hin verschoben. Thiosulfat ist nun in der Lage, QDI zu reduzieren, wobei dann SQDI entsteht. Wenn auch dieser Vorgang wegen der geringen QDI-Konzentration sehr langsam ist, verschwindet SQDI über die erneute Gleichgewichtseinstellung nach Gleichung (106).

Bei Anwesenheit von Kupferionen tritt nun eine Beschleunigung ein, die man jedoch durchaus mit dem bisher aufgestellten Mechanismus erklären kann (Reaktionsgleichungen siehe Kap. III.7. S. 75). In Abb. 42 wurden zwei Meßkurven aufgetragen, die die Reduktion einer SQDI-Lösung durch Thiosulfat in Anwesenheit von Kupfer zeigen (zur Herstellung von SQDI siehe S. 111). Kurve a entstand dabei durch Mischen aller Reaktionspartner zu Meßbeginn, während bei Kurve b Kupfer(II)-perchlorat mit Thiosulfat ca. 5 min vor der SQDI-Zugabe zusammengebracht wurde. Da eine Reduktion von SQDI über sich bildendes QDI bei den vorliegenden Meßbedingungen vernachlässigbar ist, bleibt als möglicher Weg nur die Rückreaktion mit $Cu^{I}L$ nach (104) (siehe Kapitel III.7.). Geschwindigkeitsbestimmender Schritt wird also im Fall a die Bildung von $Cu^{I}L$ nach Gleichung (100) aus den Kupfer(II)-thiosulfatkomplexen sein. Demgegenüber liegt bei Meßkurve b schon zu Reaktionsbeginn $Cu^{I}L$ vor, die Gleichgewichtseinstellung nach (104) erfolgt relativ rasch. Daß SQDI wirklich zu PPD reduziert wurde, läßt sich leicht zeigen durch erneute Zugabe von Oxidationsmitteln (z.B. von Brom /130/) zu der Reaktionslösung aus Abb. 42. Es tritt wieder die blaue Farbe des Semichinondiimins auf, was auch zu erwarten war.

Die wie in Kapitel III.7. S. 75 durchgeführten Simulationen bestätigen recht gut die obigen Überlegungen (siehe Abb. 42). Die Konzentrationen

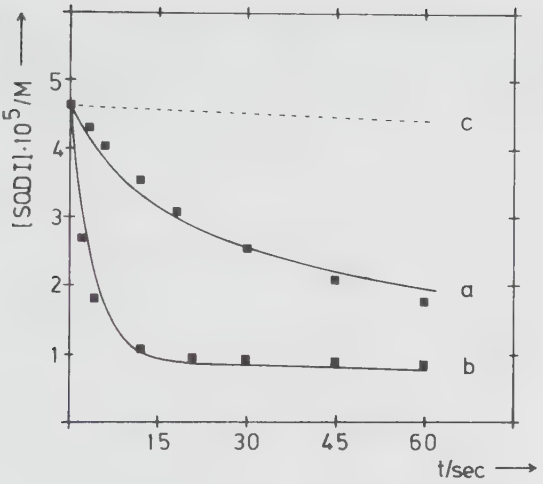


Abb. 42 Reduktion von $4{,}6 \cdot 10^{-5}$ M SQDI mit $2 \cdot 10^{-4}$ M $Cu(ClO_4)_2$ und $5 \cdot 10^{-4}$ M $Na_2S_2O_3$, wobei bei Kurve a alle Reaktionspartner zu Meßbeginn gemischt wurden und bei b $Cu(ClO_4)_2$ und $Na_2S_2O_3$ schon ca. 5 min vor SQDI-Zugabe, um eine vollständige Reduktion von Kupfer(II) sicherzustellen ($[HClO_4] = 10^{-3}$ M, I = 0,1 M, T = 25°C), die entsprechende Reaktion wie bei Kurve a jedoch ohne Kupfer(II)-zugabe (c), sowie durch Simulation berechnete Werte (■)

der durch Vormischen der Kupfer(II)-lösung mit Thiosulfat entstehenden Spezies wurden dabei in einem gesonderten Simulationsgang berechnet und dann als Ausgangskonzentrationen für die eigentliche Reaktion mit SQDI eingesetzt.

III.10. Der Gesamtmechanismus

In Abb. 43 wurden noch einmal alle bisherigen Ergebnisse zusammengefaßt. Der Übersichtlichkeit halber erfolgte die Darstellung von Gleichgewichten mit gekoppelten Doppelpfeilen, von irreversiblen Reaktionen mit Einfachpfeilen.

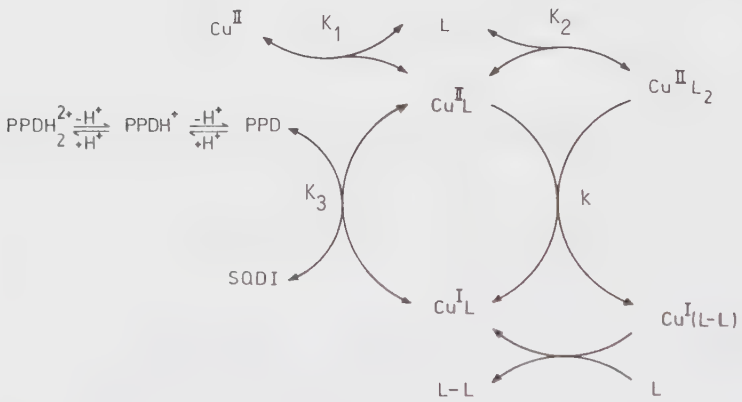


Abb. 43 Gesamtmechanismus der Reaktion von Kupfer(II)-perchlorat mit Natriumthiosulfat und N,N,N',N'-Tetramethyl-p-Phenylendiamin

Man kann nun sehr schön sehen, daß nach Einstellung der Kupfer(II)-thiosulfatgleichgewichte die SQDI-Bildung über K_3 relativ schnell erfolgt. Verbleibendes $Cu^{II}L$ und $Cu^{II}L_2$ kann nun über irreversible Reaktionsschritte langsam zu $Cu^{I}L$ und Tetrathionat L_2 abgebaut werden, wobei natürlich SQDI wieder verschwindet. Legt man SQDI wie im letzten Kapitel direkt vor, so wird nach Kupfer(II)- und Thiosulfatzugabe zuerst langsam $Cu^{I}L$ entstehen, das wiederum mit SQDI zurück zu $Cu^{II}L$

und PPD reagieren kann. Es ist leicht einzusehen, daß die Reduktion von SQDI bei sofortiger $Cu^{I}L$-Zugabe erheblich schneller verlaufen wird.

Es handelt sich also um die Kopplung einer schnellen reversiblen mit einer langsamen irreversiblen Reaktion. Wenn auch letztere auf die PPD-Oxidation zu Beginn wenig Einfluß hat, so hängt dennoch von ihr der Endzustand des Systems ab.

IV. Das Eisen(III)/Kupfer(II)/Thiosulfat-System

IV.1. Voruntersuchungen

a) pH-Einfluß

Abb. 44 zeigt das Spektrum einer $Fe_2(SO_4)_3$-Lösung bei verschiedenen pH-Werten. Auffällig ist eine Absorption im Bereich von 290 bis 300 nm, welche von der Spezies $Fe(OH)^{2+}$ herrührt /132,138/. Da bei höherem pH Hydrolyse eintritt (siehe Kurve d), bei niedrigerem jedoch die Bande verschwindet, ist eine Bestimmung von Fe(III) nur bei H^+-Konzentrationen um 10^{-3} M möglich.

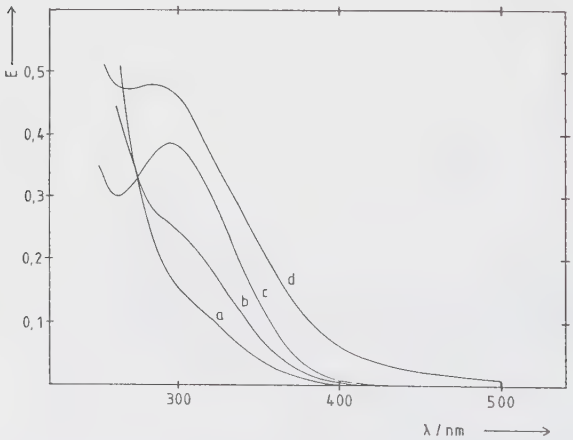


Abb. 44 Spektren einer Lösung von 10^{-4} M Eisen(III)-sulfat bei verschiedenen $HClO_4$-Konzentrationen (I = 0,1M, T = 25°C, d = 1cm)

Kurve	a	b	c	d
$[HClO_4] \cdot 10^3$ / M	10,1	3,1	0,3	0,1

b) Bestimmung der Eisen(III)-konzentration

Die Bestimmung von Eisen(III) wurde wie im letzten Kapitel angedeutet in 10^{-3} M $HClO_4$-Lösung vorgenommen, als Meßgröße diente die Absorption von $Fe(OH)^{2+}$ bei 290 nm. Das Ergebnis einer Eichmeßreihe zeigt Abb. 45, wobei sich ein sehr guter linearer Zusammenhang zwischen der Extinktion und der Eisen(III)-konzentration zeigt. Mit der Gleichgewichtskonstanten für I = 0,1 M /132,138,139/ läßt sich nun die $Fe(OH)^{2+}$-Konzentration berechnen:

$$K_{FeOH} = [Fe(OH)^{2+}]\cdot[H^+]/[Fe^{3+}] = 2{,}9\cdot10^{-3}\ M^{-1} \qquad (107)$$

Dabei ergibt sich für Gesamtkonzentrationen kleiner $5\cdot10^{-3}$ M ein Extinktionskoeffizient für $Fe(OH)^{2+}$ bei 290 nm von 2500 $cm^{-1}\ M^{-1}$ (Be-

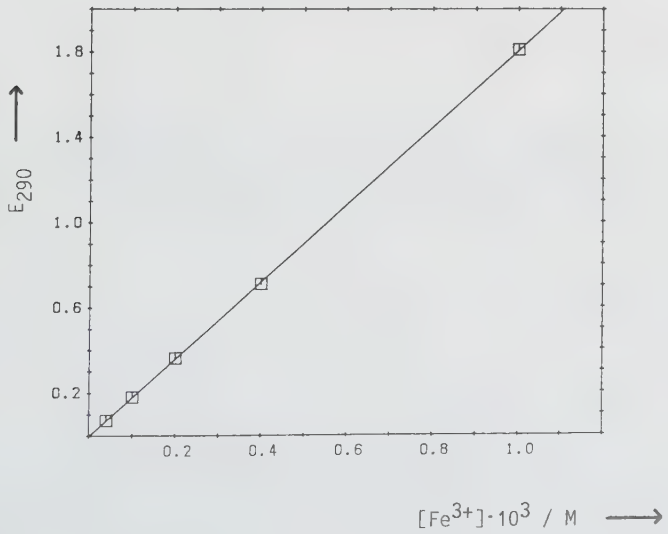


Abb. 45 Extinktionen bei 290 nm verschiedener $Fe_2(SO_4)_3$-Lösungen in 10^{-3} M $HClO_4$ (I = 0,1 M, T = 25°C, d = 1 cm)

rechnung von $[Fe(OH)^{2+}]$ nach Gleichung (107)). Bei höheren Konzentrationen steigt ε leicht an, was mehrere Gründe haben kann. Wie sich aus Abb. 44 unschwer erkennen läßt, werden sich bei 290 nm Ausläufer von Banden im UV-Bereich störend bemerkbar machen, die vermessene Bande stammt also nicht ausschließlich vom $Fe(OH)^{2+}$-Ion (siehe auch /132, 139/). Darüberhinaus kann natürlich nicht ausgeschlossen werden, daß Spezies wie $Fe(SO_4)^+$, $Fe(OH)_2^+$ oder $Fe_2(OH)_2^{4+}$ gebildet werden (wenn auch aufgrund der relativ kleinen Komplexbildungskonstanten in geringen Mengen /67/) und die Berechnung der $Fe(OH)^{2+}$-Konzentration verfälschen.

Dennoch kann an dieser Stelle festgehalten werden, daß die Extinktion bei 290 nm der Eisen(III)-gesamtkonzentration direkt proportional ist. Dies ermöglicht es, einen "effektiven" Extinktionskoeffizienten von 1800 $cm^{-1}\ M^{-1}$ zu bestimmen, mit dessen Hilfe die Gesamtkonzentration der Eisen(III)-spezies berechenbar ist.

c) Zeitaufgelöste Spektren

Wird zu einer Lösung von $Fe_2(SO_4)_3$ in 10^{-3} M $HClO_4$ Natriumthiosulfat gebracht, so sieht man vor allem bei höheren Konzentrationen eine intensive violette Färbung durch Eisen(III)-thiosulfatkomplexe, die nach einiger Zeit wieder verschwindet. Es konnte schon in früheren Arbeiten gezeigt werden, daß dieser Beobachtung die Oxidation von Thiosulfat zu Tetrathionat zugrunde liegt /98-105/:

$$Fe_2(SO_4)_3 + 2\ Na_2S_2O_3 \longrightarrow 2\ FeSO_4 + Na_2S_4O_6 + Na_2SO_4 \qquad (108)$$

Dennoch sind die Extinktionen der Eisen(III)-thiosulfatkomplexe vergleichsweise gering, was beim Einsatz der schnellen Spektroskopie mit der in Kapitel V.1.d) S. 107 beschriebenen Apparatur zu Problemen mit der Nachweisgrenze führt. Aus diesem Grund mußten für die in Abb. 46 gezeigten Spektren eine Reihe von Messungen bei fester Wellenlänge durchgeführt werden (Beschreibung der Meßanordnung siehe Kap. V.1.a)

S. 103) und mit den so gewonnenen kinetischen Kurven konnte die Zeit- und Wellenlängenabhängigkeit der Reaktion dargestellt werden.

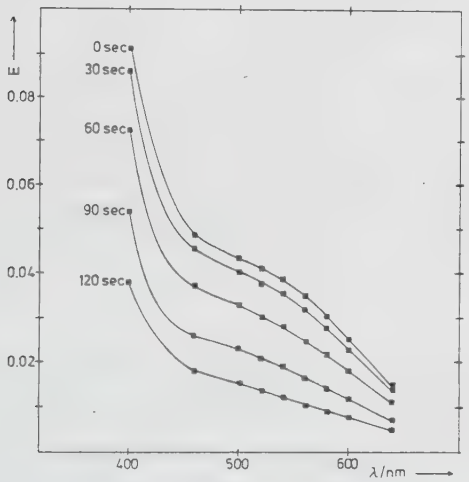


Abb. 46 Messung der Reaktion zwischen $5 \cdot 10^{-4}$ M $Fe_2(SO_4)_3$ mit $2 \cdot 10^{-3}$ M $Na_2S_2O_3$ bei verschiedenen Wellenlängen (pH = 3,0, T = 25°C, d = 1 cm)

Es fällt auf, daß in Abb. 46 die Absorption des Eisen(III)-thiosulfatkomplexes im Vergleich zum Kupfer(II)-thiosulfat stark rotverschoben ist (Absorptionsmaximum bei ca. 520 nm). Darüberhinaus liegen die Extinktionswerte erheblich niedriger, wofür es zwei Gründe gibt. Zum einen wird die Komplexbildungskonstante für $Fe^{III}(S_2O_3)^+$ in der Literatur mit ca. 100 M^{-1} angegeben /67/, was zur Folge hat, daß die Konzentration des gebildeten Eisen(III)-thiosulfatkomplexes unter den Versuchsbedingungen ziemlich niedrig liegt. Überschlagsmäßig läßt sich mit Hilfe von Gleichung (107) (Seite 85) für die Reaktionsverhältnisse zur Zeit t = 0 in Abb. 46 die Konzentration von Fe^{3+} zu $1{,}3 \cdot 10^{-4}$ M und

die von $Fe(OH)^{2+}$ zu $3{,}7 \cdot 10^{-4}$ M berechnen (pH≈3). Für die $Fe^{III}(S_2O_3)^+$-Konzentration ergibt sich dann mit einer Thiosulfatkonzentration von $2 \cdot 10^{-3}$ M ein Wert von $2{,}6 \cdot 10^{-5}$ M, was ca. 5% der Eisen(III)-gesamtmenge entspricht (die Fe^{III}-Gesamtkonzentration liegt dann natürlich aus Gründen der leichteren Berechenbarkeit abweichend von den Verhältnissen in Abb. 46 mit $5{,}26 \cdot 10^{-4}$ M etwas höher).

Legt man nun die gemessene Extinktion bei 520 nm zur Zeit t = 0 zugrunde (siehe Abb. 46), so zeigt sich, daß neben einer geringen $Fe^{III}(S_2O_3)^+$-Konzentration auch der Extinktionskoeffizient im Vergleich zu Kupfer(II)-thiosulfat erheblich niedriger zu liegen scheint. Eine Abschätzung mit der oben berechneten Eisen(III)-thiosulfatkonzentration ergibt einen Wert von ungefähr 320 $cm^{-1}\ M^{-1}$, was gegenüber Kupfer(II) um mehr als Faktor 10 kleiner ist (siehe Kapitel II.2. S. 15).

Die Meßbedingungen weichen also erheblich von jenen beim Kupfer(II)/Thiosulfat-System ab. Es ist wenig sinnvoll, die Extinktion des Eisen(III)-thiosulfatkomplexes direkt zu verfolgen, da bei Extinktionswerten kleiner als 0,05 der Meßfehler des verwendeten Spektralphotometers schon relativ groß ist. Darüberhinaus werden bei 520 nm Ausläufer der $Fe(OH)^{2+}$-Bande sich störend bemerkbar machen, wie aus Abb. 46 unschwer zu erkennen ist. Aus diesem Grund ist es besser, die $Fe(OH)^{2+}$-Absorption zu verfolgen, um Aussagen über die Reaktionskinetik zu erhalten. Erleichtert wird dies durch die Tatsache, daß keines der Reaktionsprodukte bei 290 nm absorbiert (siehe Anhang) und somit wurden alle nun folgenden Messungen bei dieser Wellenlänge durchgeführt.

IV.2. Die Reaktion von Eisen(III) mit Thiosulfat

Bemerkenswert an der Reaktion von $Fe_2(SO_4)_3$ mit $Na_2S_2O_3$ ist die ausgeprägte Induktionsperiode zu Beginn der Messung (siehe Abb. 47). Diese Besonderheit wurde schon in mehreren Arbeiten erwähnt /88,105/, eine Erklärung konnte dafür jedoch nicht gegeben werden.

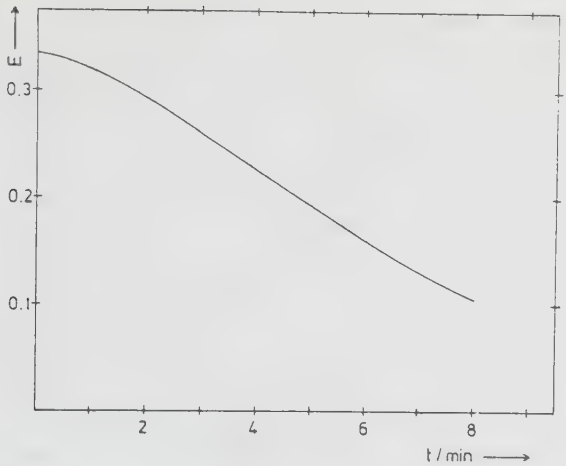


Abb. 47 Messung der Reaktion von 10^{-4} M $Fe_2(SO_4)_3$ mit 10^{-3} M $Na_2S_2O_3$ bei 290 nm ($[HClO_4] = 10^{-3}$ M, I = 0,1 M, T = 25°C, d = 1cm)

Um erste Aufschlüsse zu erhalten, wurde nun in Abb. 48 bis 51 die Anfangsgeschwindigkeit zur Zeit t = 0 sowie die Maximalgeschwindigkeit, bei der die Kurve die größte Steigung aufweist, gegen die Eisen- und Thiosulfatkonzentration aufgetragen. Es ergibt sich in allen Fällen ein nahezu linearer Zusammenhang, wobei man jedoch nicht vergessen darf, daß die gemessene Extinktion bei 290 nm von der Verbindung $Fe(OH)^{2+}$ herrührt. Damit tauchen ähnliche Schwierigkeiten wie in Kapitel II.5. auf: Die gemessene Geschwindigkeit, welche sich aus der Abnahme der Extinktion bei 290 nm berechnet, ist kleiner als die eigentliche Reaktionsgeschwindigkeit, da $Fe(OH)^{2+}$ über das Gleichgewicht (107) (siehe Kapitel IV.1.b) S. 85) gepuffert wird (die Einstellung der vorgelagerten Gleichgewichte wird sicherlich schnell im Vergleich zur Folgereaktion sein).

Man kann jedoch zur Vereinfachung annehmen, daß die Konzentrationen an

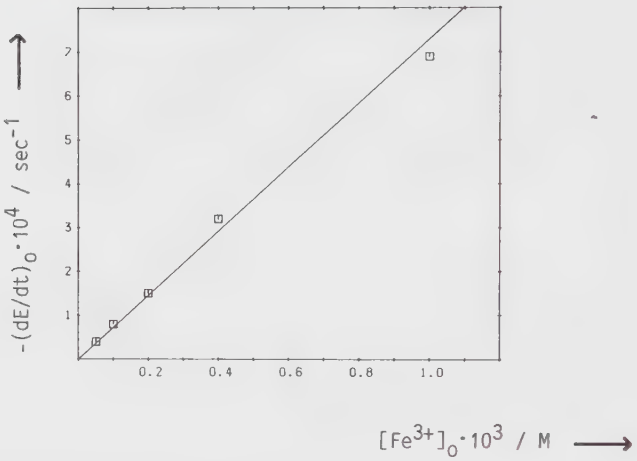


Abb.48 Extinktionsabnahme (t=0) bei 290nm nach Vermischen von $Fe_2(SO_4)_3$ mit 10^{-3} M $Na_2S_2O_3$ ($[HClO_4] = 10^{-3}$M, I = 0,1M, T = 25°C, d=1cm)

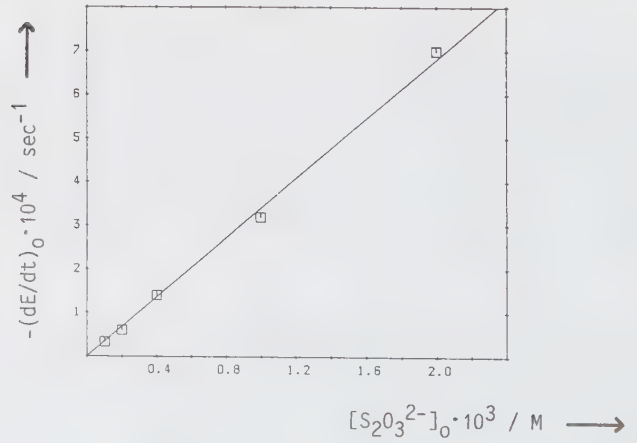


Abb.49 Extinktionsabnahme (t=0) bei 290nm nach Vermischen von $2 \cdot 10^{-4}$ M $Fe_2(SO_4)_3$ mit $Na_2S_2O_3$ (sonstige Angaben siehe Abb. 48)

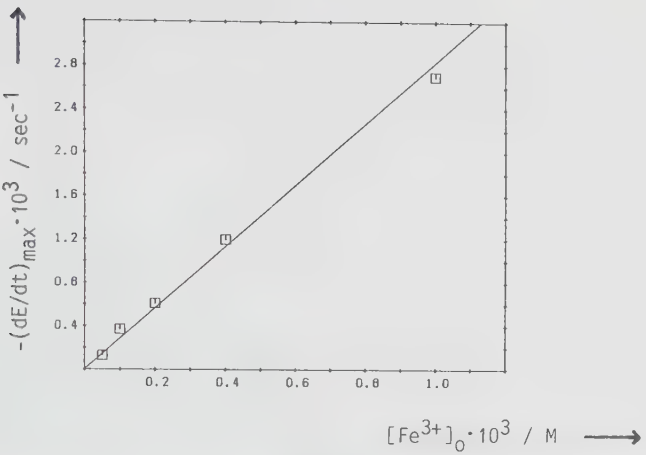


Abb. 50 Maximale Extinktionsabnahme bei 290 nm nach Vermischen von $Fe_2(SO_4)_3$ mit 10^{-3} M $Na_2S_2O_3$ (sonstiges siehe Abb. 48)

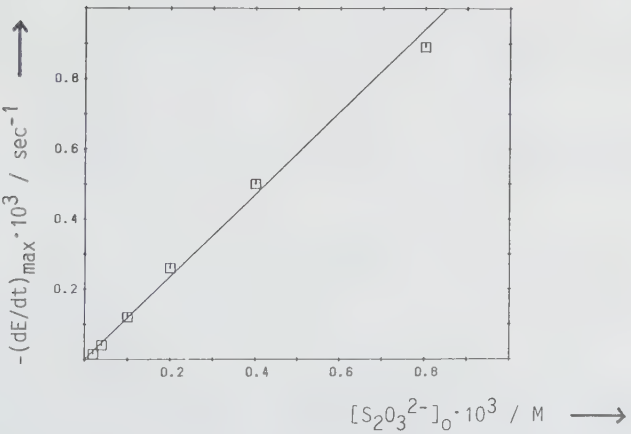


Abb. 51 Maximale Extinktionsabnahme bei 290 nm nach Vermischen von $2 \cdot 10^{-4}$ M $Fe_2(SO_4)_3$ mit $Na_2S_2O_3$ (sonstige Angaben siehe Abb. 48)

$Fe(SO_4)^+$, $Fe(OH)_2^+$, $Fe_2(OH)_2^{4+}$ und $Fe(S_2O_3)^+$ aufgrund der relativ kleinen Komplexbildungskonstanten bei der Ionenstärke I = 0,1 M vernachlässigbar sind /67,139/. Damit setzt sich die Reaktionsgeschwindigkeit bei Meßbeginn im wesentlichen aus der Abnahme von Fe^{3+} und $Fe(OH)^{2+}$ bzw. Zunahme der Fe(II)-Spezies zusammen:

$$-d[Fe^{III}]/dt \approx -d[Fe^{3+}]/dt - d[Fe(OH)^{2+}]/dt = d[Fe^{II}]/dt \quad (109)$$

Dies bedeutet im vorliegenden Fall, daß die Reaktionsgeschwindigkeit direkt gemessen werden kann, da die Extinktion bei 290 nm der Eisen(III)-konzentration proportional ist (siehe Kapitel IV.1.b) S. 85). Der Fehler, der aufgrund der Bildung von Eisen(III)-thiosulfatkomplexen entstehen könnte, hält sich dabei in Grenzen. Vergleicht man die Extinktion E_o zu Beginn der Reaktion mit dem berechneten Wert, so ist E_o nur um ca. 5% kleiner als erwartet (dies deckt sich sehr gut mit der auf Seite 88 gemachten Abschätzung!).

Um nun zurück zu den Abbildungen 48 und 49 zu kommen, so läßt sich für den Anfangsbereich der Meßkurven unter Berücksichtigung obiger Annahmen feststellen, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion erster Ordnung bezüglich Thiosulfat und Fe^{III} zu sein scheint.

Dies könnte z.B. die Reaktion zwischen Fe^{3+} und $S_2O_3^{2-}$ sein:

$$Fe^{3+} + L \xrightarrow{k_a} Fe^{2+} + \cdot L \quad (110)$$

Die Geschwindigkeitsgleichung würde dann lauten:

$$-d[Fe^{III}]/dt = k_a \cdot [Fe^{3+}] \cdot [L] \quad (111)$$

In Abb. 52 wurde die Anfangsgeschwindigkeit als -dE/dt gegen die Fe^{3+}-Konzentration zur Zeit t = 0 aufgetragen. Der Wert für k_a ergibt sich aus der Steigung unter Berücksichtigung des Extinktionskoeffizienten von 1800 $cm^{-1} \cdot M^{-1}$ und der Anfangskonzentration für Thiosulfat von $1 \cdot 10^{-3}$ M zu 1,5 M^{-1} sec^{-1}. Die entsprechende Auftragung für Thiosulfa-

variation (Abb. 49) ergibt den Wert 1,3 M^{-1} sec^{-1}, woraus sich für k_a ein Mittelwert von 1,4 $M^{-1} \cdot sec^{-1}$ errechnet.

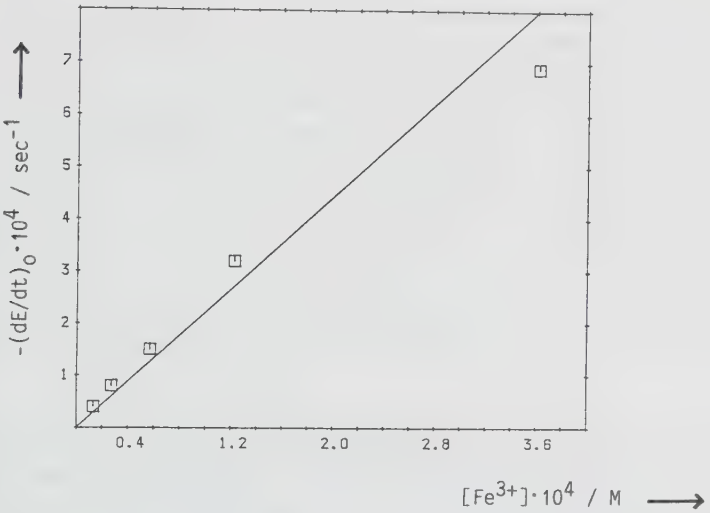


Abb. 52 Extinktionsabnahme (t = 0) bei 290 nm nach Vermischen von $Fe_2(SO_4)_3$ mit 10^{-3} M $Na_2S_2O_3$; Auftragung nach (111) ($[HClO_4] = 10^{-3}$ M, I = 0,1 M, T = 25°C, d = 1cm)
Hinweis: Im Gegensatz zu Abb. 48 wurde hier gegen $[Fe^{3+}]$ und nicht gegen die Eisen(III)-gesamtkonzentration aufgetragen.

Ein ähnliches Ergebnis würde der langsame Zerfall eines Eisen(III)-thiosulfatkomplexes $Fe^{III}L$ ergeben:

$$Fe^{III}L \xrightarrow{k_b} Fe^{2+} + \cdot L \qquad (112)$$

Mit:

$$K_5 = [Fe^{III}L]/[Fe^{3+}]\cdot[L] \qquad (113)$$

ergibt sich daraus:

$$-d[Fe^{III}]/dt = k_b \cdot [Fe^{III}L] = k_b \cdot K_5 \cdot [Fe^{3+}] \cdot [L] \quad (114)$$

Da dies mit Gleichung (111) identisch ist (k_a wird zu $k_b \cdot K_5$), ist eine Unterscheidung beider Mechanismen nicht möglich.

Ebenfalls denkbar wäre die Reaktion zwischen $Fe(OH)^{2+}$ und $S_2O_3^{2-}$:

$$Fe(OH)^{2+} + L \xrightarrow{k_c} Fe(OH)^{+} + \cdot L \quad (115)$$

Mit Gleichung (107), S. 85, gilt dann:

$$-d[Fe^{III}]/dt = k_c \cdot [Fe(OH)^{2+}] \cdot [L] = k_c \cdot K_{FeOH} \cdot [Fe^{3+}] \cdot [L]/[H^+] \quad (116)$$

Sehr leicht ließe sich diese Reaktionsvariante mit Hilfe einer pH-Variation von den anderen Mechanismen unterscheiden. Leider ist dies unter anderem aus den im letzten Kapitel angesprochenen Gründen nicht möglich. Einerseits verschwindet bei pH-Erniedrigung die Extinktion bei 290 nm, welche als Meßgröße dient, andererseits hydrolysiert die Eisen(III)-lösung bei höheren pH-Werten (siehe auch Abb. 44. S. 84).

Die nach einer gewissen Anfangsphase eintretende Beschleunigung kann man nun so erklären, daß ein Reaktionsprodukt wie Tetrathionat in die Kinetik eingreift:

$$\cdot L + \cdot L \longrightarrow L\text{-}L \quad (117)$$

$$Fe^{III} + L\text{-}L \underset{}{\overset{K_6}{\rightleftharpoons}} Fe^{III}(L\text{-}L) \quad (118)$$

$$Fe^{III}(L\text{-}L) + L \underset{}{\overset{k_d}{\rightleftharpoons}} Fe^{II}(L\text{-}L) + \cdot L \quad (119)$$

$$Fe^{II}(L\text{-}L) \longrightarrow Fe^{II} + L\text{-}L \quad (120)$$

wobei:

$$Fe^{III}(L\text{-}L) = Fe^{III}(S_4O_6)^+$$

$$Fe^{II}(L\text{-}L) = Fe^{II}(S_4O_6)$$

Nach einem relativ langsamen Reaktionsbeginn bildet sich mit dem Tetrathionat ein $Fe^{III}(S_4O_6)^+$-Komplex, der mit Thiosulfat erheblich schneller reagiert und über die fortwährende Erhöhung der Tetrathionat- und damit auch der Eisen(III)-tetrathionatkonzentration zu einer Beschleunigung führen wird. Nach einer gewissen Zeit verbraucht sich je nach Konzentrationsverhältnissen das Thiosulfat bzw. das Eisen(III), die Reaktion kommt zum Stillstand. Sinnvoll erscheint diese Annahme auch insofern, daß eine $S_4O_6^{2-}$-Zugabe sowohl eine Beschleunigung als auch eine Verkürzung der Induktionsperiode bewirkt /88/.

Wie man sieht, entsteht nach Gleichung (110) und (119) ein Thiosulfatradikal, das schon in Kapitel II.5. S. 36 erwähnt wurde, jedoch bei dem dort ermittelten Mechanismus für die Reaktion von Kupfer(II) mit Thiosulfat nicht in Erscheinung trat. Man kann annehmen, daß der Grund hierfür in der erheblich geringeren Austauschgeschwindigkeit von Wasser in Fe^{3+}-Komplexen zu suchen ist. Die Bildung eines vergleichbaren Übergangszustands wie bei der Kupfer/Thiosulfatreaktion (siehe Gleichung (60) S. 47) erscheint daher unwahrscheinlich. Es muß also zuerst über eine relativ hohe Aktivierungsenergiebarriere $\cdot(S_2O_3)^-$ gebildet werden, das dann sehr schnell zu $S_4O_6^{2-}$ dimerisiert. Die Folge ist, daß die Eisen/Thiosulfat-Reaktion erneblich langsamer als die Kupfer/Thiosulfat-Reaktion ist.

Zur Auswertung des relativ linearen Beschleunigungsbereichs der Meßkurve bietet sich nun wieder die Differentialmethode aus Kapitel II.5. S. 30 an. Dazu wird ähnlich wie oben angenommen, daß Eisen(III) nur in Form von Fe^{3+}, $Fe(OH)^{2+}$ und $Fe^{III}(L\text{-}L)$ vorliegt. Darüberhinaus wird eine Bildung von Eisen(II)-tetrathionat und Eisen(II)-thiosulfat vernachlässigt. Da die Komplexbildungskonstante für $Fe^{II}(S_2O_3)$ schon

bestimmt wurde und bei ca. 10^2 M^{-1} liegt /67/, wäre bei $[Fe^{2+}]$ = $1 \cdot 10^{-4}$ M und [L] = $9 \cdot 10^{-4}$ M die $Fe^{II}(S_2O_3)$-Konzentration $9 \cdot 10^{-6}$ M, was ca. 8% der gesamten Fe^{II}-Konzentration und 1% der Thiosulfatkonzentration entspricht (dies stimmt näherungsweise mit den Verhältnissen in Abb. 47 S. 83 überein nach 50% Umsatz).

Mit diesen Voraussetzungen kann nun aus der Extinktion E in Abb. 53 die dazugehörigen Konzentrationen von Fe^{III}(L-L) und Thiosulfat, sowie aus den Extinktionen E_1 und E_2 die Konzentrationsänderung $\Delta[Fe^{II}]$ = $[Fe^{II}]_2$ - $[Fe^{II}]_1$ berechnet werden. Dies geschah mit Hilfe des in Kapitel IV. 1.b) S. 85 ermittelten Extinktionskoeffizienten von 2500 $cm^{-1} \cdot M^{-1}$ für $Fe(OH)^{2+}$ und für Eisen(III)-konzentrationen kleiner $5 \cdot 10^{-5}$ M.

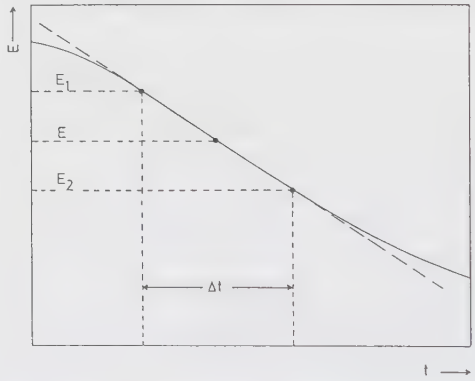


Abb. 53 Bestimmung der Maximalgeschwindigkeit der Reaktion von $Fe_2(SO_4)_3$ mit $Na_2S_2O_3$ nach Gleichung (121)

Entsprechend Kapitel II.5. S. 36 und mit Gleichung (119) gilt (unter der Annahme, daß Fe^{II}(L-L) nach (120) schnell zerfällt):

$$(\Delta[Fe^{II}]/\Delta t)_{max} = k_d \cdot [Fe^{III}(L\text{-}L)] \cdot [L] \qquad (121)$$

Eine Auftragung der aus den Meßkurven ermittelten $(\Delta[Fe^{II}]/\Delta t)_{max}$-

Werte gegen ($[Fe^{III}(L\text{-}L)]\cdot[L]$) sollte eine Gerade ergeben mit der Steigung k_d. Dies wurde in Abb. 54 für verschiedene Komplexbildungskonstanten für Eisen(III)-tetrathionat (siehe Gleichung (118)) durchgeführt und man sieht, daß sich über große Konzentrationsbereiche jeweils ein linearer Zusammenhang ergibt. Es ist also auf diese Weise nicht möglich, sowohl k_d als auch K_6 zu bestimmen. Man kann nur Wertepaare angeben, wie in Tabelle 9 zu sehen ist.

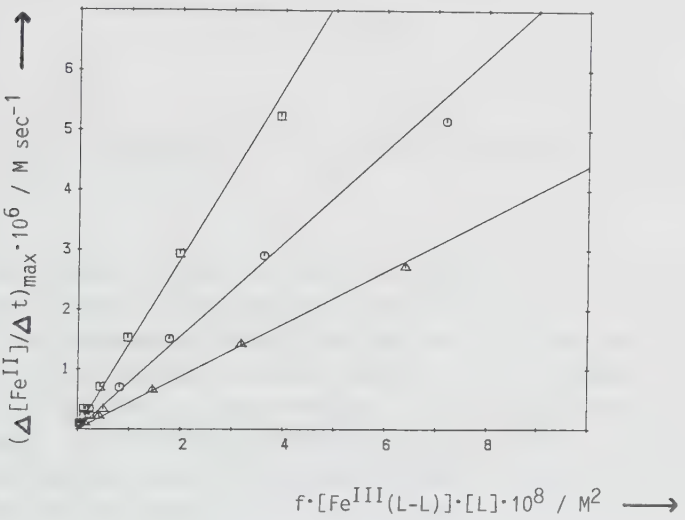


Abb. 54 Auftragung der Maximalgeschwindigkeit nach Gleichung (121) für verschiedene K_6 zur Bestimmung von k_d

K_6 / M^{-1}	200	1000	5000
Faktor f	5	2	1
Symbol	□	○	△

Tab. 9 Die mit der Differentialmethode entsprechend Gleichung (121) aus Abb. 54 ermittelten Wertepaare k_d und K_6 für die Reaktion von $Fe_2(SO_4)_3$ mit $Na_2S_2O_3$ ($[HClO_4] = 10^{-3}$ M, I = 0,1 M, T = 25°C)

K_6/M^{-1}	200	1000	5000
$k_d/M^{-1}\ sec^{-1}$	714	156	44

IV.3. Die Reaktion von Eisen(III) mit Thiosulfat in Anwesenheit von Kupfer

Da das System Kupfer/Thiosulfat im Mittelpunkt dieser Arbeit steht, gilt natürlich in diesem Zusammenhang das besondere Interesse dem Einfluß von Kupferionen auf die Eisen(III)/Thiosulfatreaktion. Abb. 55 zeigt eine Meßreihe, bei der die Ausgangskonzentration für Fe^{3+} $2 \cdot 10^{-4}$ M beträgt und bei den folgenden Messungen Eisen anteilsmäßig durch Kupfer(II)-perchlorat ersetzt wurde. Auffällig war dabei das Verschwinden der Induktionsperiode bei höheren Kupferkonzentrationen (siehe auch Abb. 56). Aus diesem Grund diente zur Darstellung der Reaktionsgeschwindigkeit die Halbwertszeit $t_{1/2}$, nach der die Anfangsextinktion bei 290 nm um die Hälfte abgesunken ist (die Messung ohne Eisen wurde entsprechend Kapitel II. bei 350 nm durchgeführt). Wie aus der Darstellung ersichtlich, verläuft die reine Kupferreaktion ungefähr um Faktor 100 schneller als die Thiosulfatoxidation nur mit Eisen(III). Würde es sich um eine Addition der Geschwindigkeiten von Eisen und Kupfer handeln, wäre der Effekt einer Kupferzugabe erheblich geringer (gestrichelte Kurve in Abb. 55, wobei die Abnahme der Halbwertszeit als proportional zur Kupferkonzentration angenommen wurde). Es muß also eine echte Katalyse vorliegen, bei der Kupfer(I)-thiosulfat von

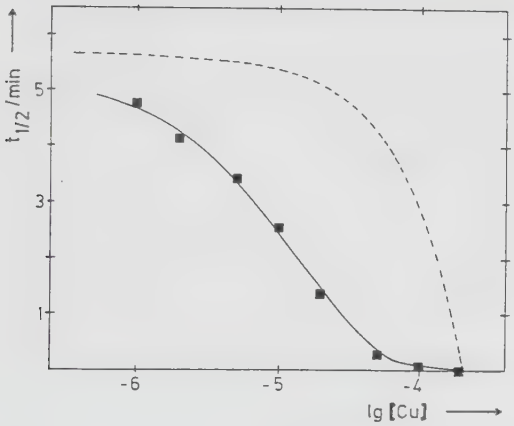


Abb. 55 Messung des katalytischen Einfluß von $Cu(ClO_4)_2$ auf die Halbwertszeit $t_{1/2}$, nach der die Extinktion bei 290 nm auf die Hälfte abgesunken ist; gestrichelte Kurve gibt den erwarteten Verlauf wieder, wenn keine Rückoxidation von Kupfer(I) durch Eisen(III) stattfindet ($[Fe]_o + [Cu]_o = 2 \cdot 10^{-4}$ M, $[S_2O_3^{2-}]_o = 10^{-3}$ M, $[HClO_4] = 10^{-3}$ M, I = 0,1 M, T = 25°C)

Eisen(III) sehr schnell rückoxidiert wird:

$$Fe^{III} + Cu^{I}L \longrightarrow Fe^{II} + Cu^{II}L \qquad (122)$$

Man kann dies leicht nachprüfen, indem man Kupfer der Oxidationsstufe +1 zugibt. Praktisch geschieht dies durch Vormischen von Kupfer(II)-perchlorat mit Natriumthiosulfat und Zugabe der Eisen(III)-lösung erst nach vollständiger Reduktion des Kupfers. Bei genügend hohem Thiosulfatüberschuß wird dessen Konzentrationsänderung vernachlässigbar sein und es sollte somit nur wenig Unterschied zu einer Reaktion auftreten, bei der alle Partner erst zu Beginn der Messung gemischt werden, da sofort nach Reaktionsbeginn Kupfer(I) vom Eisen(III) wieder zum Kup-

fer(II) oxidiert wird. Dies konnte mit einer entsprechenden Meßreihe sehr schön belegt werden, die Abweichungen waren vernachlässigbar.

Um dieses Ergebnis abzusichern, wurde erneut auf die Meßkurvensimulation zurückgegriffen. Dabei wurde der in Kapitel IV.2. aufgestellte Mechanismus folgendermaßen angenommen:

$$Fe^{3+} + L \xrightarrow{k_a} Fe^{2+} + \cdot L \qquad (123)$$

$$\cdot L + \cdot L \xrightarrow{k_{diff}} L\text{-}L \qquad (124)$$

$$Fe^{III} + L\text{-}L \underset{}{\overset{K_6}{\rightleftharpoons}} Fe^{III}(L\text{-}L) \qquad (125)$$

$$Fe^{III}(L\text{-}L) + L \xrightarrow{k_d} Fe^{II}(L\text{-}L) + \cdot L \qquad (126)$$

$$Fe^{II}(L\text{-}L) \xrightarrow{k_7} Fe^{II} + L\text{-}L \qquad (127)$$

Die Berechnung der Reaktion ohne Kupfer mit obigen Reaktionsgleichungen und den in Tabelle 10 angegebenen Konstanten zeigte, daß der optimale Wert für k_d = 160 M^{-1} sec^{-1} beträgt (K_6 = 1000 M^{-1}), was sich sehr gut mit dem im letzten Kapitel bestimmten Wert deckt. Die Einstellung der Gleichgewichte sowie die Geschwindigkeitskonstante k_7 wurden dabei wieder als sehr schnell im Vergleich zu k_a und k_d angenommen. Trotz der gemachten Näherungen konnten bei der Berechnung gute Ergebnisse erzielt werden, wie in Abb. 56, Kurve a, zu sehen ist.

Tab. 10 Die zur Meßkurvensimulation der Reaktion von $Fe_2(SO_4)_3$ mit $Na_2S_2O_3$ bei Ab- und Anwesenheit von Cu^{2+}-Ionen verwendeten Konstanten, ohne Berücksichtigung der aus Kapitel II.7. übernommenen Werte ($[HClO_4]$ = 10^{-3} M, I=0,1 M, T=25°C)

k_a/M^{-1} sec^{-1}	k_d/M^{-1} sec^{-1}	k_{diff}/M^{-1} sec^{-1}	K_6/M^{-1}
1,4	160	10^9	10^3

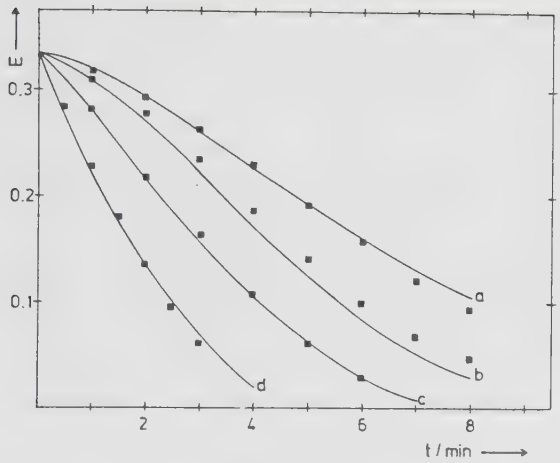


Abb. 56 Messung der Reaktion von 10^{-4} M $Fe_2(SO_4)_3$ mit 10^{-3} M $Na_2S_2O_3$ bei 290 nm und verschiedenen $Cu(ClO_4)_2$-Konzentrationen, sowie durch Simulation berechnete Werte (■); ($[HClO_4] = 10^{-3}$ M, I = 0,1 M, d = 1cm)

Kurve	a	b	c	d
$[Cu^{2+}]_o \cdot 10^5$/M	0	0,3	1	2

Viel wichtiger war jedoch, ob auch die Zugabe von Kupfer(II)-ionen mit Hilfe der Simulation erklärbar ist. Dazu mußte der oben angenommene Mechanismus um die parallel ablaufende Reaktion von Kupfer(II) mit Thiosulfat (siehe Kapitel II.) sowie die schnelle Rückoxidation von Kupfer(I) nach Gleichung (122) erweitert werden. Das Ergebnis für verschiedene Kupferkonzentrationen findet sich wieder in Abb. 56, wobei trotz der Vernachlässigungen die gemessenen Kurven mit den berechneten recht gut übereinstimmen.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß schon bei geringen Kupferkonzentrationen die direkte Oxidation von Thiosulfat durch Eisen(III) vernachlässigbar wird. Der Mechanismus dieses katalytischen Reaktionswegs wurde in Abb. 57 noch einmal in etwas übersichtlicherer Weise dargestellt (siehe auch Abb. 43 S. 82). Wie schon das Semichinondiimin bewirkt auch das Eisen(III) eine Rückoxidation des Kupfer(I)-thiosulfats, die eigentliche Oxidation des Natriumthiosulfats läuft also über Kupfer(II)-thiosulfat. Da Eisen(III) hier stellvertretend für weitere Oxidationsmittel untersucht wurde (siehe Einleitung), kann davon ausgegangen werden, daß die katalytische Wirkung von Kupfer bei diesen Systemen in gleicher Weise erklärt werden kann.

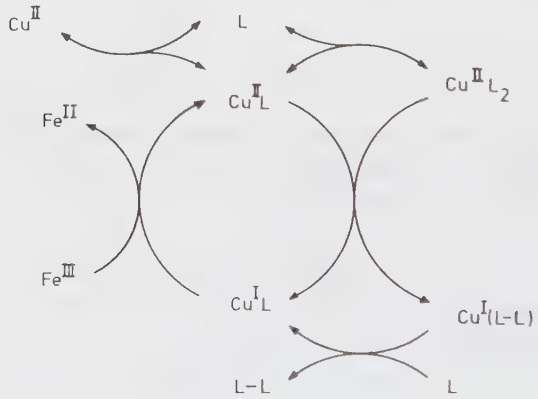


Abb. 57 Gesamtmechanismus der Reaktion von Kupfer(II)-perchlorat mit Natriumthiosulfat und Eisen(III)-sulfat

V. Experimentelles

V.1. Apparatives

a) Spektralphotometer für Routineuntersuchungen und langsame Reaktionen

Für die Aufnahme von Spektren stand ein Spektralphotometer des Typs Uvikon 810 der Firma Kontron zur Verfügung. Dieses Gerät konnte darüberhinaus zur Messung von Reaktionen mit einer Halbwertszeit größer als 1s eingesetzt werden, da es mit einer kleinen selbstgebauten Mischspritze aus V4A Stahl umrüstbar war. Die übliche Meßküvette wurde hier durch eine Durchflußküvette ersetzt, in die über zwei Vorratskolben die Reaktionslösungen direkt eingespritzt werden /131/.

b) Strömungsapparatur für schnelle Reaktionen

Schnelle Reaktionen mit einer Halbwertszeit größer als 2 ms konnten mit Hilfe einer Strömungsapparatur untersucht werden, die von U. Nickel in Zusammenarbeit mit der mechanischen Werkstatt des Instituts entwickelt und gebaut worden war. Diese Apparatur ermöglicht es, bis zu sechs Reaktionslösungen zu mischen, wobei ein Teil der Lösungen in speziellen Umwegleitungen abreagieren kann, um sie nach einer vorwählbaren Zeit mit den restlichen Reaktionspartnern zusammenzubringen. In Abb. 58 ist der Aufbau der Apparatur schematisch dargestellt, die Funktionsweise wird im folgenden näher beschrieben.

Die sechs Kolben (K) der Vorratsspritzen sind kreisförmig auf einer gemeinsamen Platte angebracht und können über eine Hydraulik (AK und HK) sowie der Magnetkupplung (MK) des Elektromotors (M) auf- und abbewegt werden. Je nach Stellung der pneumatisch gesteuerten Dreiwegeventile (D) wird dabei Lösung aus den Vorratsgefäßen (V) angesaugt oder über die Mischkammern (M_i) und die Meßzelle (MZ,

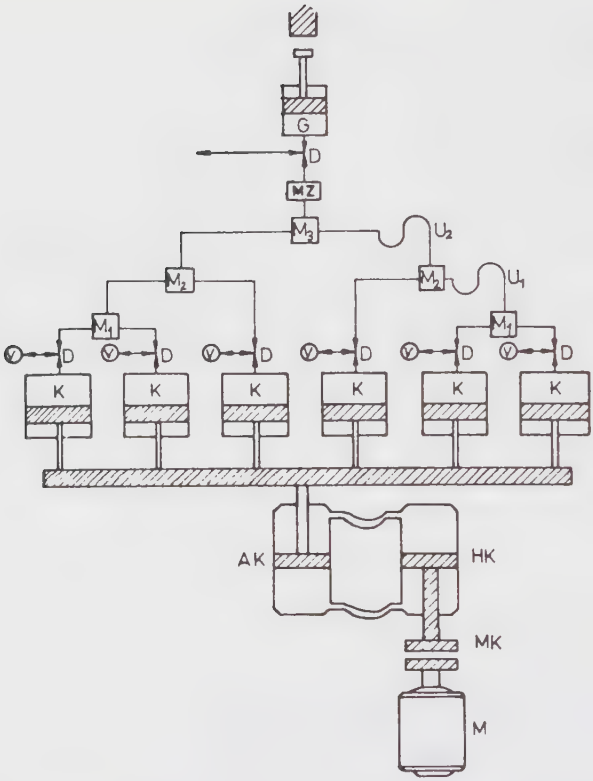


Abb. 58 Schematische Darstellung der Strömungsapparatur

M = stufenlos verstellbarer Motor
MK = Magnetkupplung
HK = Hydraulikkolben
AK = Antriebskolben
K = Zylinder mit Hostaflonkolben
V = Vorratsgefäße
D = Dreiwegehähne
M_i = Mischkammern
U_1 = Umwegleitungen
MZ = Meßzelle
G = Gegenspritze

Schichtdicke 0.427 cm) in die Auffangspritze (G) des eigentlichen Meßkopfs geschoben. Ist die Auffangspritze gefüllt, wird der Motor über einen Mikroschalter ausgekuppelt und gleichzeitig erzeugt ein Piezokristall einen Impuls, der das Detektionssystem aktiviert. Dies hat den Vorteil, daß die Aufzeichnung des Meßsignals definiert zu jenem Zeitpunkt beginnt, zu dem auch der Endanschlag des Auffangspritzenkolbens erfolgt.

Wie schon auf der vorangegangenen Seite angesprochen wurde, stellen die Umwegleitungen (U_i) dieser Apparatur eine Besonderheit dar. So kann man Lösungen in den Umwegleitungen einer Vorreaktion unterwerfen, um ein so entstandenes instabiles Zwischenprodukt in der letzten Mischkammer (M_3) mit weiteren Substanzen umzusetzen. Da man den Motor vorrübergehend auskuppeln kann, bevor die Auffangspritze gefüllt ist, sind auch langsamere Reakionen zugänglich. Dies ermöglicht z.B. die Zugabe einer Indikatorsubstanz zu einer Reaktionslösung, die eine definierte Zeit in den Umwegleitungen abreagieren konnte.

Um konstante Temperatur während der Reaktion zu gewährleisten, sind alle erforderlichen Teile der Apparatur thermostatisierbar. Günstig wirkt sich hier die Verwendung von V4A Stahl zum Bau der wesentlichen Teile der Apparatur aus. Darüberhinaus sind die Dichtungen aus Teflon gefertigt, die Schläuche zu den Vorratsgefäßen bestehen aus PVC und die weiterhin zur Dichtung verwendeten O-Ringe aus Perbunan.

c) Detektionssystem

Zur Durchführung von Messungen bei fester Wellenlänge wurde die Strömungsapparatur mit einem leistungsfähigen Detektionssystem ausgerüstet. In Zusammenarbeit mit M. Goez erfolgte der Aufbau der in Abb. 59 dargestellte Version und diente zur Aufnahme nahezu aller kinetischen Messungen.

Bei der Lichtquelle handelt es sich um eine Xenon-Hochdrucklampe des

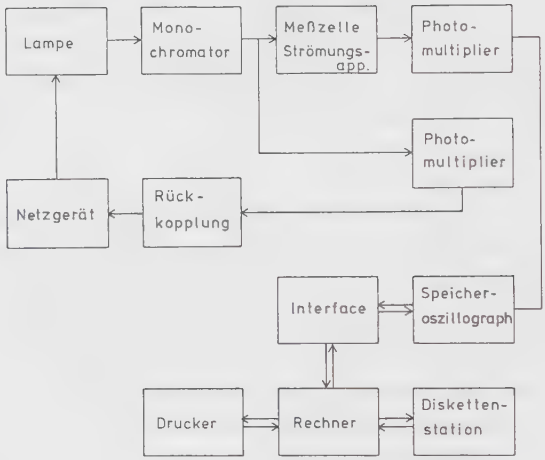


Abb. 59 Aufbau des Detektionssystems

Typs XBO 150 W/S der Firma Osram, welche in einem Lampengehäuße der Firma PTI untergebracht ist. Von der gleichen Firma stammt auch das Lampennetzteil mit Rückkopplung, sowie der Gittermonochromator, der durch einen Tubus mit dem Lampengehäuße verbunden ist. Über zwei geteilte Lichtleiter gelangt das Licht aus dem Monochromator in die Meßzelle und anschließend auf zwei Photomultiplier des Typs 1P28 V1, wobei der erste zur Erfassung des Meßsignals dient und der zweite zur Steuerung der Rückkopplung. Vorteil dieser Anordnung ist eine hohe Stabilität des Meßlichts, wodurch Extinktionen bis zu einem Wert von 0.001 erfaßbar sind . Da Xenon-Hochdrucklampen neben einem hohen UV-Anteil auch sehr viel sichtbares Licht abstrahlen, war es unerläßlich, den Monochromator mit Schwarzfiltern der Firma Schott (UG 5 und UG 11, Dicke 3 mm) auszustatten, um Streulichtanteile bei Messungen im UV-Bereich auszuschalten.

Das Multipliersignal wurde von einem digitalen Speicheroszillographen des Typs 2090 der Firma Nicolet aufgezeichnet und gelangte über ein von M. Goez entworfenes Interface /133/ zu einem Commodore Rechner 8032. Wie aus Abb. 59 ersichtlich, waren an diesen Rechner zur weiteren Auswertung eine Diskettenstation und ein Drucker angeschlossen, welcher durch einen Plotter ersetzt werden konnte. Eine genauere Beschreibung des Detektionssystems insbesondere hinsichtlich der verwendeten elektronischen Komponenten findet man in der Dissertation von M. Goez /133/.

Zur schnellen Erfassung der Meßkurven mußte ein Programm geschrieben werden, das neben der eigentlichen Kurvenerfassung auch eine Umrechnung in Extinktionswerte und eine Abspeicherung der Kurven zusammen mit allen wichtigen Randbedingungen auf Diskette vorsah. Selbstverständlich konnten die Messungen jederzeit auf dem Drucker bzw. dem Plotter ausgegeben oder auf den Bildschirm des Oszillographen zurückgespielt werden.

d) Schnelle Spektroskopie

Neben der in Kapitel b) angesprochenen Stahlapparatur existiert im Haus noch eine Strömungsapparatur aus Glaskeramik, an der unter anderem schnelle Spektroskopie durchgeführt werden konnte. Prinzipiell ist diese Apparatur in gleicher Weise aufgebaut, wenn auch die Bedienung etwas umständlicher ist, da hier keine pneumatisch gesteuerten Ventile verwendet wurden.

Das Detektionssystem besteht aus ähnlichen Komponenten wie in Abb. 59, nur befindet sich hier der Monochromator hinter der Meßzelle und entwirft zu jedem Zeitpunkt der Reaktion ein Spektrum im Bereich 270 nm bis 580 nm auf eine Diodenzeile. Diese Diodenzeile besteht aus 256 Einzeldioden und kann innerhalb von 2.6 ms von einem Vielkanalanalysator abgefragt werden. Man erhält so bis zu 16 Spektren die in vorwählbaren zeitlichen Abständen aufgenommen werden können. Das System

eignet sich also in hervorragender Weise für Voruntersuchungen, um z.B. schnell erkennen zu können, ob eine Reaktion mit geeigneten Absorptionsmaxima auftritt.

Eine Beschreibung dieser Strömungsapparatur und des Detektionssystems befindet sich in der Diplomarbeit bzw. Dissertation von H. Gareis /134,130/.

V.2. Auswertemethoden

a)Indirekte optische Messung

Um den Kupfer(II)-anteil einer thiosulfathaltigen Reaktionslösung zu bestimmen, kann man sich die schnelle Oxidation von N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin (PPD) durch das vorhandene Kupfer(II)-thiosulfat zunutze machen (siehe auch Kapitel III):

$$Cu^{II}(S_2O_3) + PPD \rightleftharpoons Cu^{I}(S_2O_3)^- + SQDI \qquad (128)$$

Dazu mischt man Kupfer(II)-perchlorat mit Natriumthiosulfat und versetzt die beim Durchströmen der Umwegleitungen abreagierte Lösung in der letzten Mischkammer mit PPD (siehe auch Kapitel V.1.b) S. 103). Das entstehende Semichinondiimin (SQDI) kann bei 610 nm vermessen werden, was zu Meßkurven wie in Abb. 60 führt (siehe nächste Seite). Je nachdem, wie lange man wartet, bis die PPD-Zugabe erfolgt (t_1 bzw. t_2 in Abb. 60), kann der momentane Kupfer(II)-gehalt anhand der SQDI-Extinktion E_1 bzw. E_2 abgelesen werden. Eine in den Umwegleitungen vorweggenommene Zersetzung der Kupfer(II)-thiosulfatkomplexe (siehe Kapitel II.) bewirkt sowohl eine Verminderung der $Cu^{II}(S_2O_3)$-Konzentration als auch eine Erhöhung der $Cu^{I}(S_2O_3)^-$-Konzentration, was zur Folge hat, daß über das Gleichgewicht (128) weniger SQDI entsteht. Die Extinktion des entstehenden SQDI ist also annähernd proportional der Kupfer(II)-restmenge, eine Auftragung der E_i- gegen die t_i-Werte gibt

den Kupfer(II)-verlauf bei der Zersetzung der Kupfer(II)-thiosulfatkomplexe in Abhängigkeit von der Zeit wieder.

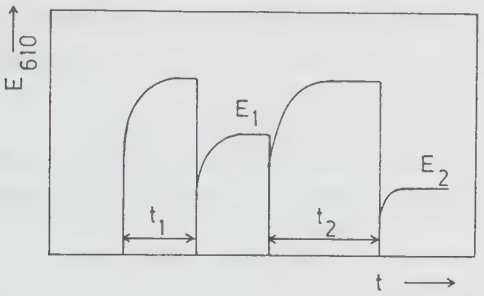


Abb. 60 Indirekte optische Messungen zur Bestimmung der Kupfer(II)-konzentration bei der Zersetzung von Kupfer(II)-thiosulfatkomplexen aus der Semichinondiiminbildung (SQDI), gemessen bei 610 nm: Innerhalb der Zeit t_1 bzw. t_2 kann eine Lösung von Kupfer(II) mit Thiosulfat in den Umwegleitungen abreagieren, nach Ablauf dieser Zeit wird p-Phenylendiamin (PPD) zugegeben und es stellt sich das Gleichgewicht $Cu^{II}(S_2O_3)$ + PPD $\rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons Cu^{I}(S_2O_3)^-$ + SQDI ein. Bei hohen $Cu^{II}(S_2O_3)$-Konzentrationen (nach der Zeit t_1) wird also das Gleichgewicht stärker zur SQDI-Seite hin verschoben sein, als dies bei geringeren $Cu^{II}(S_2O_3)$-Konzentrationen der Fall ist (nach t_2), die SQDI-Extinktion (E_1 bzw. E_2) stellt also ein Maß für die verbliebene Kupfer(II)-menge dar (da zu Beginn von t_1 und t_2 immer frische Lösungen in die Meßzelle gelangen, bildet sich die maximal mögliche SQDI-Menge, siehe auch Kapitel V.1.b), S. 103)

b) Anfangsgeschwindigkeitsmethode

Da bei komplizierteren Reaktionen eine Integration der Geschwindig-

keitsgleichungen ohne aufwendige Computerprogramme nicht mehr möglich ist, wurde ein Teil der Meßkurven nach der Anfangsgeschwindigkeitsmethode ausgewertet /121/. Als Vorteil erwies sich dabei, daß die meisten der hier untersuchten Reaktionen im Vergleich zur apparativ bedingten Totzeit relativ langsam sind. Eine Verfälschung aufgrund eines schlecht definierten Reaktionsbeginns kann also weitgehend ausgeschlossen werden.

Neben der Anfangsgeschwindigkeitsmethode wurde auch die Differentialmethode verwendet (siehe /121/), die in Kapitel II.5. S. 30 eingehend erklärt ist.

c) Rechenprogramme

Stehen die an der Reaktion beteiligten Spezies untereinander in einem Gleichgewicht, das sich sehr schnell einstellt, so können bei der Ermittlung der aktuellen Konzentrationen komplizierte mathematische Ausdrücke entstehen. Meist handelt es sich dabei um höherwertige Polynome, deren Nullstellen zu ermitteln sind. Dies geschah mit Hilfe eines selbstgeschriebenen Iterationsprogramms für einen Kleinrechner, das nach Eingabe der Bruttokonzentrationen und der Gleichgewichtskonstanten die Gleichgewichtskonzentrationen berechnete.

Zur Integration der gesamten Meßkurve, bei der neben den sich schnell einstellenden Gleichgewichten auch langsamere Reaktionen vorkommen, war der Einsatz einer Großrechenanlage unumgänglich. Dies konnte mit Hilfe eines Programms geschehen, das auf Basisprogrammen des regionalen Rechenzentrums Erlangen beruht und von G. Stiegler und G. Gulden /136/ auf die Belange der Meßkurvensimulation zugeschnitten wurde. Nach Vorgabe des Differentialgleichungssystems entsprechend den Geschwindigkeitsgleichungen des untersuchten Mechanismus muß man die Ausgangskonzentrationen und Geschwindigkeitskonstanten eingeben und erhält dann als Ergebnis einen zeitlichen Konzentrationsverlauf aller beteiligten Spezies. Sinnvoll ist dies natürlich nur, wenn mit anderen Methoden die

Konstanten halbwegs festgelegt sind, denn durch Variation vieler Parameter läßt sich jede Meßreihe simulieren, selbst wenn einige der eingegebenen Konstanten falsch sind.

V.3. Substanzen

Alle Lösungen wurden mit bidestilliertem Wasser angesetzt, das zuvor durch mehrmaliges Entgasen unter Ultraschall und zwischenzeitlichem Durchleiten von nachgereinigtem Stickstoff praktisch vollständig von Sauerstoff befreit wurde. Bei Bedarf konnten die Lösungen zusätzlich mit Argon überschichtet werden. Die Ionenstärke wurde schon vorher mit Natriumperchlorat eingestellt, der pH-Wert durch Zugabe von Perchlorsäure.

Alle verwendeten Substanzen sind im folgenden aufgeführt, die Reinheit wurde mit den üblichen Standardmethoden überprüft /137/:

Natriumthiosulfat, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ der Firma Merck, Reinheitsgrad p.a.

Kupfer(II)-perchlorat, $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ der Firma Fluka, Reinheitsgrad p.a., Gehaltsbestimmung jodometrisch

Eisen(III)-sulfat, $Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$ der Firma Riedel-De Haen, Reinheitsgrad p.a., Gehaltsbestimmung nach Zimmermann-Reinhardt

N,N,N',N'-Tetramethyl-1,4-phenylendiammoniumdichlorid (Abkürzung PPD), C_6H_4-1,4-$(N(CH_3)_2)_2 \cdot 2HCl$ der Firma Merck, mehrfach umkristallisiert aus sauerstofffreiem Ethanol

N,N,N',N'-Tetramethyl-p-semichinondiiminperchlorat, $C_6H_4(N(CH_3)_2)_2ClO_4$, hergestellt aus PPD durch Bromoxidation nach einer Vorschrift von L. Michaelis /137/: Ber. C 45.55 H 6.12 N 10.62
Gef. C 45.55 H 6.12 N 10.69

L-Cystein, $HSCH_2CH(NH_2)COOH$ der Firma Fluka, Reinheitsgrad puriss. p.a.

D-Penicillamin, $(CH_3)_2C(SH)CH(NH_2)COOH$ der Firma Fluka, Reinheitsgrad puriss.

Thioäpfelsäure, $HOOCCH(SH)CH_2COOH$ der Firma Fluka, Reinheitsgrad puriss.

meso-2,3-Dimercaptobernsteinsäure, $HOOCCH(SH)CH(SH)COOH$ der Firma Fluka, Reinheitsgrad purum

VI. Anhang

Da es bei den untersuchten Reaktionen wichtig ist zu wissen, ob sich bei der gemessenen Wellenlänge neben den untersuchten Substanzen Produkte bzw. Edukte durch eine nennenswerte Extinktion störend bemerkbar machen, sind in diesem Kapitel die Spektren der beteiligten Spezies abgebildet. Darüberhinaus findet sich am Ende des Kapitels ein zyklisches Voltamogramm für eine Kupfer(II)-thiosulfatlösung.

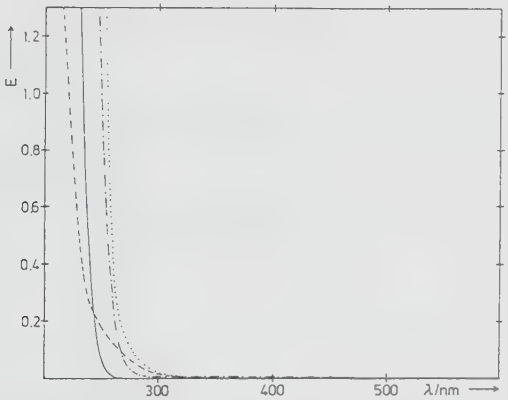


Abb. 61 Spektren von $4 \cdot 10^{-3}$ M $Cu(ClO_4)_2$ in 10^{-3} M $HClO_4$ (———), $2 \cdot 10^{-3}$ $Na_2S_2O_3$ in H_2O (-·-·-·-), 10^{-3} M $Cu(ClO_4)_2$ welches mit $5 \cdot 10^{-2}$ M Hydroxylamin reduziert wurde (- - - - -), 10^{-3} M $Na_2S_2O_3$ welches mit $4 \cdot 10^{-4}$ M J_2 in 10^{-3} M $HClO_4$ oxidiert wurde (·····)

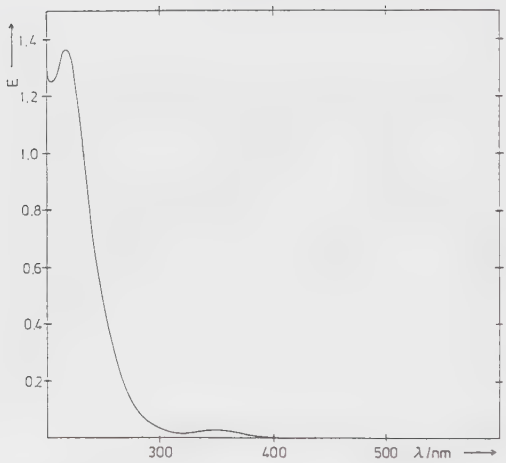


Abb. 62 Spektrum einer Lösung aus 10^{-4} M $Cu(ClO_4)_2$ und $3 \cdot 10^{-3}$ $Na_2S_2O_3$ in 10^{-3} $HClO_4$ ca. 10 min nach dem Mischen

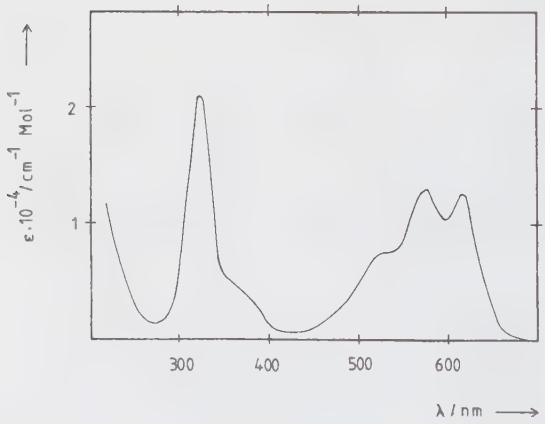


Abb. 63 Spektrum des N,N,N',N'-Tetramethyl-p-semichinondiimins

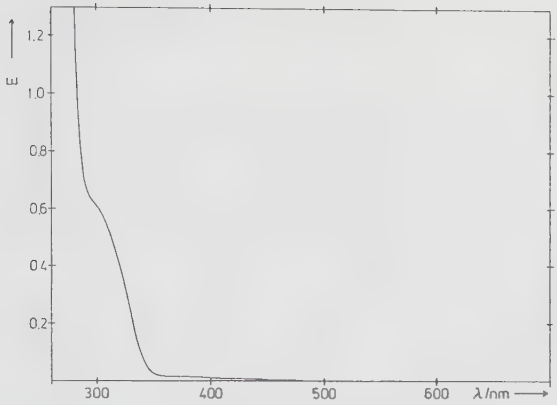


Abb. 64 Spektrum einer Lösung aus $5 \cdot 10^{-4}$ M N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin und $4 \cdot 10^{-4}$ M $Na_2S_4O_6$ (hergestellt aus $Na_2S_2O_3$ und J_2) in 10^{-3} M $HClO_4$

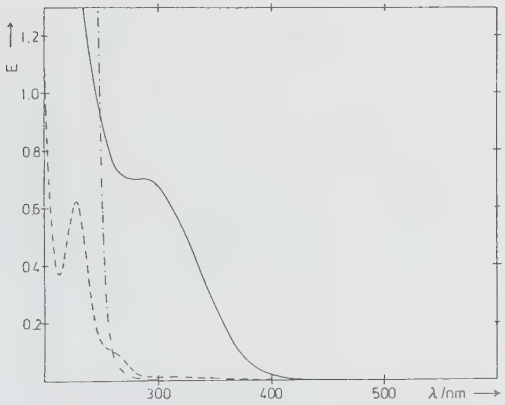


Abb. 65 Spektren von $2 \cdot 10^{-4}$ M $Fe_2(SO_4)_3$ in 10^{-3} M $HClO_4$ (———), $5 \cdot 10^{-4}$ $Fe_2(SO_4)_3$ welches mit $5 \cdot 10^{-2}$ M Hydroxylamin reduziert wurde (- - - - -), $5 \cdot 10^{-4}$ M $Fe_2(SO_4)_3$ welches mit $5 \cdot 10^{-2}$ M Hydroxylamin reduziert und 10^{-2} M KSCN versetzt wurde (-·-·-·-)

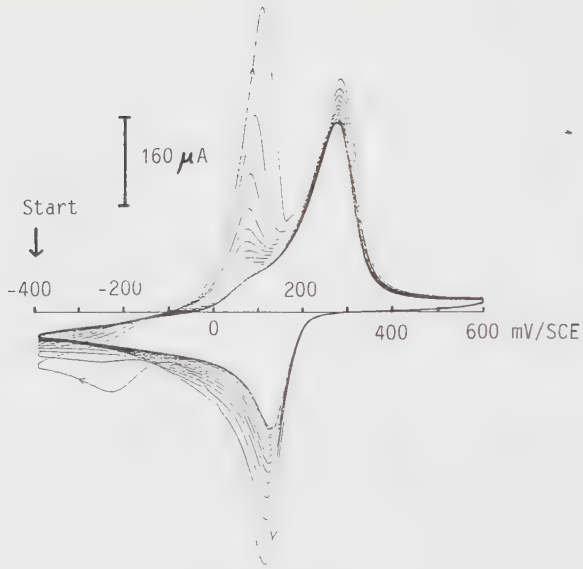


Abb. 66 Zyklisches Voltamogramm einer Lösung aus 10^{-3} M $Cu(ClO_4)_2$ und 10^{-3} M $Na_2S_2O_3$ in 10^{-3} M $HClO_4$, aufgenommen mit einer Goldelektrode ca. 30 min nach Mischen der Lösung ohne Pause zwischen den Zyklen (Potentialvorschubgeschwindigkeit: 0,100 V/sec; Leitsalz: 10^{-2} M $NaClO_4$; Vorbehandlung der Elektrode: frisch poliert mit Diamantschleifpaste der Körnung 0,25 µm und sorgfältig mit destilliertem Wasser abgespült)

VII. Literaturhinweise

/1/ M. Pourbaix, "Atlas d'Equilibres Electrochimiques", Gauthier-Villars, Paris 1963.

/2/ L. B. Morgan, Trans. Faraday Soc. **42**, 169 (1946).

/3/ D. L. Ball, M. M. Crutchfield, J. O. Edwards, J. Org. Chem. **25**, 1599 (1960).

/4/ A. P. Bharagva, R. Swaroop, Y. K. Gupta, J. Chem. Soc., 2183 (1970).

/5/ J. O. Edwards, A. P. Gallopo, J. Org. Chem. **36**, 4089 (1971).

/6/ S. C. Agarwal, L. K. Saxena, Indian J. Chem. **16A**, 602 (1978).

/7/ S. C. Agarwal, G. Chandra, S. K. Jha, J. Inorg. Nucl. Chem. **41**, 899 (1979).

/8/ S. C. Agarwal, L. K. Saxena, J. Inorg. Nucl. Chem. **42**, 932 (1980).

/9/ S. C. Agarwal, V. Dwivedi, M. Singh, V. B. Agarwal, Polish J. Chem. **56**, 603 (1982).

/10/ M. Kimura, A. Kobayashi, A. Boku, Bull. Chem. Soc. Jpn. **75**, 2068 (1982).

/11/ A. G. Morell, P. Aisen, I. H. Scheinberg, J. Biol. Chem. **237**, 3455 (1962).

/12/ W. G. Levine, J. Peisach, Biochem. Biophys. Acta **77**, 602 (1963).

/13/ J. A. Mc Dermott, C. T. Huber, S. Osaki, E. Frieden, Biochim. Biophys. Acta **151**, 541 (1968).

/14/ R. Malkin, B. G. Malmström, Adv. Enzymol. **33**, 177 (1970).

/15/ F. F. Nord, Advances in Enzymology, Vol. 33, J. Wiley & Sons, N. Y. 1970.

/16/ S. N. Young, G. Curzon, Biochem. J. **129**, 273 (1972).

/17/ P. O. Gunnarson, U. Nylen, G. Pettersson, Eur. J. Biochem. **37**, 41 (1973).

/18/ R. A. Holwerda, H. B. Gray, J. Am. Chem. Soc. **96**, 6008 (1974).

/19/ J. A. Fee, Structure and Bonding **23**, 1 (1975).

/20/ P. M. Colman et al, Nature **272**, 310 (1978).

/21/ R. Nicholls, V. Hildebrandt, Biochim. Biophys. Acta **504**, 457 (1978).
/22/ B. Reinhammer, Y. Oda, J. inorg. Biochem., **11**, 115 (1979).
/23/ G. T. Spiro, Copper Proteins, J. Wiley & Sons, N. Y. 1981.
/24/ J. R. J. Sorensen, Chem. in Britain **20**, 1110 (1984).
/25/ G. Leblondel, P. Allain, J. Inorg. Biochem. **21**, 241 (1984).
/26/ J. Pecht, A. Levitzki, M. Anbar, J. Am. Chem. Soc. **89**, 1587 (1967).
/27/ T. Kajimoto, H. Takahashi, J. Tsuji, J. Org. Chem. **41**, 1389 (1976).
/28/ N. Oishi, M. Takeuchi, Y. Nishida, S. Kida, Polyhedron **3**, 157 (1970).
/29/ Y. Nishida, N. Oishi, S. Kida, Inorg. Chim. Acta **46**, L69 (1980).
/30/ N. Oishi, K. Nishida, K. Ida, S. Kida, Bull. Chem. Soc. Jpn. **53**, 2847 (1980).
/31/ Y. Nishida, K. Takahashi, H. Kuramoto, S. Kida, Inorg. Chim. Acta **54**, L103 (1981).
/32/ Y. Nishida, N. Oishi, H. Kuramato, S. Kida, Inorg. Chim. Acta **57**, 253 (1982).
/33/ Y. Nishida, M. Takeuchi, N. Oishi, S. Kida, Inorg. Chim. Acta **75** 169 (1983).
/34/ Y. Nishida, M. Takeuchi, N Oishi, S. Kida, Inorg. Chim. Acta **96**, 81 (1985).
/35/ C. Lapinte, G. Meyer, L. Nadjol, H. Riviere, Nouveau J. de Chimie **8**, 165 (1984).
/36/ E. C. Knoblock, W. C. Purdy, J. Electroanal. Chem. **2**, 493 (1961).
/37/ E. J. Kuchinskas, Y. Rose, Arch. Biochem. Biophys. **97**, 370 (1962).
/38/ P. A. Pella, W. C. Purdy, J. Electroanal. Chem. **10**, 51 (1965).
/39/ P. Hemmerich, Biochem. of Copper, Proceedings of the Symposium of Copper in Biological Systems, New York, 15 (1965).
/40/ P. Hemmerich, H. Beinert, T. Vänngard, Angew. Chem. **78**, 449 (1966).
/41/ J. M. Kolthoff, W. Stricks, J. Am. Chem. Soc. **73**, 1728 (1967).
/42/ J. J. Vallon, A. Badinand, Anal. Chim. Acta **42**, 445 (1968).

/43/ G. Rotilio, C. De Marco, S. Dupre, Magn. Resonance in Biol. Res., 3. Conf., 155 (1969).

/44/ D. Cavallini, C. De Marco, S. Dupre, Arch. Biochem. Biophys. **130**, 354 (1969).

/45/ E. W. Wilson Jr., R. B. Martin, Arch. Biochem. Biophys. **142**, 445 (1971).

/46/ P. Kroneck, C. Naumann, P. Hemmerich, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **7**, 659 (1971).

/47/ S. H. Laurie, T. Lund, J. B. Raynor, J. C. S. Dalton Trans., 1389 (1975).

/48/ R. Kroneck, J. Am. Chem. Soc. **97**, 3839 (1975).

/49/ J. R. Sorensen, J. Med. Chem. **19**, 135 (1976).

/50/ E. R. Dockal, T. E. Jones, W. F. Sokol, R. J. Engerer, D. B. Rorabacher, J. Am. Chem. Soc. **98**, 4322 (1976).

/51/ H. J. Shugar, J. Am. Chem. Soc. **98**, 3047 (1976).

/52/ V. M. Miskowski, J. A. Thich, R. Solomon, H. J. Schugar, J. Am. Chem. Soc. **98**, 8344 (1976).

/53/ A. Hanaki, Chem. Lett., 1225 (1976).

/54/ A. R. Amundsen, J. Whelan, B. Bosnich, J. Am. Chem. Soc. **99**, 6730 (1977).

/55/ P. Birker, H. Freeman, J. Am. Chem. Soc. **99**, 6890 (1977).

/56/ A. G. Lappin, A. Mc Auley, J. C. S. Dalton Trans., 1606 (1978).

/57/ C. Kuehn, S. S. Isied, Prog. Inorg. Chem. **27**, 153 (1979).

/58/ J. M. Downes, J. Whelan, B. Bosnich, Inorg. Chem **20**, 1081 (1981).

/59/ E. Deutsch, M. J. Root, D. L. Nosco, Adv. Inorg. Bioinorg. Mech. **1**, 269 (1982).

/60/ J. M. Anast, D. W. Margerum, Inorg. Chem. **21**, 3494 (1982).

/61/ F. J. Davis, B. C. Gilbert, R. O. C. Norman, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1763 (1983).

/62/ A. W. Addison, T. N. Rao, E. Sinn, Inorg. Chem. **23**, 1957 (1984).

/63/ G. D. Stevens, R. A. Holwerda, Inorg. Chem. **23**, 2777 (1984).

/64/ V. J. Iliev, N. D. Yordanow, D. Shopov, Polyhedron **3**, 291 (1984).

/65/ K. D. Karlin, J. K. Yandell, Inorg. Chem. **23**, 1184 (1984).

/66/ L. Casella, Inorg. Chem. **23**, 2781 (1984).

/67/ A. E. Martell, L. G. Sillen, Stability Constants of Metal-Ion Complexes, London (1964).

/68/ D. J. Ryabchikov, V. G. Sil'nichenko, Bull. Acad. Sci. U.R.S.S., Classe Sci. Chim., 19 (1947);Chem. Abstr. **42**, 4477 (1948).

/69/ D. P. Kelly, L. A. Chambers, P. A. Trudinger, Anal. Chem. **41**, 898 (1969).

/70/ D. P. Kelly, J. Chromatogr. **66**, 185 (1972).

/71/ K. Naito, M. Yoshida, M. Shich, T. Okabe, Bull. Chem. Soc. Jpn. **43**, 1365 (1970).

/72/ J. Byerley, S. Fouda, G. Rempel, J. C. S. Dalton Trans., 889 (1973).

/73/ G. Vortmann, Monatsh. f. Ch. **9**, 165 (1888).

/74/ L. Broman, B. G. Malmstrom, R. Aasa, T. Vänngard, Biochim. Biophys. Acta **75**, 365 (1963).

/75/ L. E. Paulsson, G. Pettersson, Acta Chem. Scand **23**, 2727 (1969).

/76/ G. Pettersson, I. Pettersson, Acta Chem. Scand. **24**, 1275 (1970).

/77/ G. Pettersson, Acta Chem. Scand. **24**, 1809 (1970).

/78/ C. V. King, O. F. Steinbach, J. Am. Chem. Soc. **52**, 4779 (1930).

/79/ C. H. Sorum, J. O. Edwards, J. Am. Chem. Soc. **74**, 1204 (1952).

/80/ M. S. Subhani, Rev. Roum. Chim. **25**, 861 (1980).

/81/ J. Byerley, S. Fouda, G. Rempel, J. C. S. Dalton Trans., 1329 (1975).

/82/ M. Chanda, K. F. O'Driscoll, G. L. Rempel, J. Mol. Catal. **11**, 9 (1981).

/83/ A. W. Adamson, J. Phys. Chem. **65**, 858 (1952).

/84/ J. J. Bohning, K. Weiss, J. Am. Chem. Soc. **82**, 4724 (1960).

/85/ G. Gorin, W. E. Godwin, J. Catal. **5**, 279 (1966).

/86/ H. Weisz, T. F. A. Kiss, Glasnik Hemijskog Drustva **34**, 419 (1969).

/87/ J. Veprek-Siska, A. Hasnedl, K. Madlo, Coll. Czech. Comm. **36**, 3096 (1971).

/88/ K. Madlo, A. Hasnedl, J. Veprek-Siska, Coll. Czech. Chem. Comm. **41**, 7 (1976).

/89/ H. Weisz, G. Fritz, Anal. Chim. Acta **123**, 239 (1981).

/90/ S. M. Ramasamy, H. A. Mottola, Anal. Chim. Acta **127**, 39 (1981).

/91/ M. Chanda, K. F. O'Driscoll, G. L. Rempel, J. Mol. Catal. **12**, 197 (1981).

/92/ M. Chanda, A. Grinshpun, K. F. O'Driscoll, G. L. Rempel, J. Mol. Catal. **26**, 267 (1984).

/93/ V. P. R. Rao, B. V. S. Sarma, Anal. Chem. **37**, 1373 (1965).

/94/ I. Cadariu, I. Baldea, Stud. Univ. Babes-Bolai, Ser. Chem. **16**, 93 (1971).

/95/ S. Pantel, H. Weisz, Anal. Chim. Acta **68**, 311 (1974).

/96/ I. K. Adzamli, E. Deutsch, Inorg. Chem. **19**, 1366 (1980).

/97/ M. Kimura, M. Shukutani, Bull. Chem. Soc. Jpn. **52**, 2535 (1979).

/98/ J. Holluta, A. Martin, Z. f. anorg. u. allg. Chem. **144**, 321 (1925).

/99/ H. Schmid, Z. f. anorg. u. allg. Chem. **148**, 321 (1930).

/100/ N. Uri, J. Chem. Soc., 325 (1947).

/101/ F. M. Page, Trans. Faraday Soc. **50**, 120 (1954).

/102/ J. Das, D. Patnik, J. Idian Chem. Soc. **34**, 643 (1957).

/103/ G. Niac, I. Cadariu, Studia Univ. Babes-Bolyai, Chem. **4**, 25 (1959).

/104/ I. Cadariu, G. Niac, L. Oniciu, Studia Univ. Babes-Bolyai, Chem. **7**, 27 (1962).

/105/ F. M. Page, Trans. Faraday Soc. **56**, 398 (1960).

/106/ U. Nickel, Habilitationsschrift Erlangen (1984).

/107/ W. Harrer, pers. Mitteilung.

/108/ K. J. Ellis, A. G. Lappin, A. Mc Auley, J. C. S. Dalton Trans., 1930 (1975).

/109/ B. G. Stephens, H. L. Felkel, W. M. Spinelli, Anal. Chem. **46**, 692 (1974).

/110/ N. Yanaghilara, T. Ogura, N. Scott, Q. Fernando, Anal. Chem. **56**, 2830 (1984).

/111/ Y. M. Nor, M. A. Tabatabai, Anal. Lett. **8**, 537 (1975).

/112/ Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., Teil B, Lieferung 2, Verlag Chemie, Weinheim 1960.

/113/ C. Davies, J. Chem. Soc., 2093 (1938).

/114/ R. G. Pearson, J. Am .Chem. Soc. **85**, 3533 (1963).

/115/ R. G. Pearson, J. Chem. Educ. **45**, 581 (1968).

/116/ R. G. Pearson, J. Chem. Educ. **45**, 643 (1968).
/117/ W. B. Jensen, Chem. Rev. **78**, 1 (1978).
/118/ J. O. Edwards, J. Am. Chem. Soc. **76**, 1540 (1954).
/119/ C. G. Swain, C. B. Scott, J. Am. Chem. Soc. **75**, 141 (1953).
/120/ A. Yingst, D. M. Mc Daniel, Inorg. Chem. **6**, 1067 (1967).
/121/ K. Schwetlick, "Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen", VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1971.
/122/ A. Fava, S. Bresadola, J. Am. Chem. Soc. **77**, 5792 (1955).
/123/ G. E. Adams, B. D. Michael, Trans. Faraday Soc. **61**, 1674 (1965).
/124/ L. Dogliotti, E. Hayon, J. Phys. Chem. **72**, 1800 (1968).
/125/ M. Schöneshofer, Intern. J. Radiat. Phys. Chem. **5**, 375 (1973).
/126/ F. A. Cotton, G. Wilkinson, "Anorganische Chemie", Verlag Chemie, Weinheim 1982.
/127/ H. Taube, "Electron Transfer Reactions of Complex Ions in Solution", Academic Press, N. Y. 1970.
/128/ G. S. Hammond, J. Am. Chem. Soc. **77**, 334 (1955).
/129/ G. T. Morgan, F. H. Burstall, J. Chem. Soc., 1259 (1927).
/130/ H. Gareis, Diss. Erlangen (1986).
/131/ K. Schütz, Staatsexamensarbeit Erlangen (1981).
/132/ M. F. Brown, D. R. Kesten, Applied Spectroscopy **34**, 377 (1980).
/133/ M. Goez, Diss. Erlangen (1986).
/134/ H. Gareis, Diplomarbeit Erlangen (1982).
/135/ G. Gulden, Staatsexamensarbeit Erlangen (1983).
/136/ H. Lux, "Praktikum der quantitativen anorganischen Analyse", Verlag von J. F. Bergmann, München 1970.
/137/ L. Michaelis, J. Am. Chem. Soc. **61**, 1981 (1939).
/138/ R. J. Knight, R. N. Sylva, J. Inorg. Nucl. Chem. **37**, 779 (1975).
/139/ P. Martinez, R. van Eldik, H. Kelm, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **89**, 81 (1985).

Lebenslauf

Name:	Ronald Klose
Geburtsdatum:	13.5.1955
Geburtsort:	Bamberg
Wohnort:	Kellerberg 2, 8602 Walsdorf/Erlau
Eltern:	Albert Klose, Metallarbeiter und Ehefrau Elisabeth, geb. Dürst

Schulausbildung:

1961 - 1964	Volksschule Walsdorf
1964 - 1965	Volksschule Trabelsdorf
1965 - 1974	Clavius-Gymnasium Bamberg
1974	Abitur

Wehr-/Zivildienst: Juli 1974 bis Feb. 1976

Studium:

Mai 1976	Studienbeginn im Fach Chemie/Dipl. an der Universität Erlangen-Nürnberg
Jan. 1979	Diplom-Vorprüfung
Juli 1981	mündliche Diplom-Hauptprüfung
Sept. 1981	Beginn der Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg bei Prof. Dr. W. Jaenicke mit dem Thema "Zur Kinetik der Zersetzung von Kupfer(II)-salzen in wäßriger Lösung"
Aug. 1982	Abschluß der Diplomarbeit und Beginn der Dissertation unter Leitung von Prof. Dr. W. Jaenicke und Priv. Doz. Dr. U. Nickel
seit Nov. 1982	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physikalische Chemie I der Universität Erlangen

Druck: Offsetdruckerei Karl Döres, 8520 Erlangen, Jägerstr. 3, Inh. B. Lengenfelder